Synthese und Solvatochromie des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betains und einiger Farbstoffderivate

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Heinz Göldi
aus
Sennwald (SG)

1971

Synthese und Solvatochromie des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betains und einiger Farbstoffderivate

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Heinz Göldi
aus
Sennwald (SG)

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren H. Balli

C.A. Grob

Basel, den 14. Dezember 1971

Prof. H.P. Laubscher

Dekan

UNIV. LEIDEN BIBL.

Dissertationsdruck · Johannes Krause · Buchbinderei

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0062

Diese Arbeit wurde im Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Balli vom Januar 1968 bis April 1971 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Balli,

danke ich besonders für die Themenstellung, die fördernden Anregungen und die stete Unterstützung.

Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprojektes Nr. 4584 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

INHALTSVERZEICHNIS Seite

1. Theoretischer Teil

1.1. Anmerkungen 1

1.2. Einleitung und Problemstellung 1

1.3. Darstellung des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]-chinolinium-betains 1 4

1.4. Darstellung einiger Farbstoffderivate von 10-Hydroxybenz[f]chinolin 6 und 4-Aethyl-10-Hydroxy-benzo[f]-chinolinium-tetrafluoroborat 7 5

1.4.1. Wahl der Darstellungsmethoden 5

1.4.2. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 2 10

1.4.3. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 4 10

1.4.4. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 3 11

1.4.5. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]-chinolinium-tetrafluoroborat) 5 11

1.5. Reinheitsprüfung der Verbindungen 1 - 7 12

1.5.1. Vorbemerkungen 12

1.5.2. Dünnschichtchromatographie 13

1.5.3. Papierelektrophorese 14

1.6. Angewandte Methoden zur Konstitutionsaufklärung der Verbindungen 1 - 7 14

1.6.1. Aequivalentgewichtsbestimmung von 6 und 7 14

1.6.2. Bestimmung der pK_a - Werte von 6 und 7 15

1.6.3. Massenspektrum von 2 17

1.6.4. Molekulargewichtsbestimmung von 4 19

1.6.5. ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 4 - 7 19

1.7. Solvatochromie und Thermochromie des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betains 1 34

1.7.1. Einleitung 34

1.7.2. Solvatochromie von 1 38

1.7.3. Thermochromie von 1 51

Seite

1.8. Solvatochromie und Thermochromie der heterocyclischen Azofarbstoffe 2 und 3 53

1.9. Solvatochromieumkehr der Farbsalze 4 und 5 ? 57

1.10. Zusammenfassung 73

2. Experimenteller Teil 76

2.1. Anmerkungen 76

2.2. 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 77

2.3. 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 77

2.4. 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betain 78

2.5. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 78

2.6. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 79

2.7. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 80

2.8. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]-chinolinium-tetrafluoroborat) 81

2.9. Papierelektrophorese 82

2.10. Reinigung der Lösungsmittel 83

2.11. Durchführung der spektroskopischen Messungen 84

3. Literaturverzeichnis 86

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. Anmerkungen

Unterstrichene arabische Zahlen im Text verweisen auf Formeln, arabische Zahlen in runden Klammern auf Reaktionsschemata und Gleichungen, arabische Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen Literaturhinweise.

Die Literatur wurde berücksichtigt, soweit sie in BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie - einschliesslich des 1. und 2. Ergänzungswerkes - und in den Chemical Abstracts bis Heft 13, Vol. 74 (1971) referiert war.

1.2. Einleitung und Problemstellung

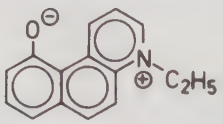
Solvatochrome Farbstoffe besitzen sowohl praktische wie theoretische Bedeutung. Unter dem Begriff der Solvatochromie soll dabei das Phänomen der Aenderung der Lage einer oder mehrerer Absorptionsbanden derselben Molekülart in verschiedenen Lösungsmitteln verstanden werden.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbanden von solvatochromen Farbstoffen hat ihre Ursache in der unterschiedlichen energetischen Beeinflussung des optischen Grund- und Anregungszustandes des gelösten Farbstoffs durch Wechselwirkungskräfte mit dem Lösungsmittel. Das solvatochrome Verhalten eines Farbstoffs sollte demnach Aufschluss über die sogenannte Polarität

der Lösungsmittel geben, also jene Eigenschaften der Lösungsmittel, die Anlass zu zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit dem gelösten Farbstoff geben [1]. Die Idee, solvatochrome Farbstoffe als Indikatoren der Lösungsmittelpolarität zu verwenden, stammt von BROOKER et al. [2], aber erst KOSOWER [3][4] und DIMROTH et al. [5 - 8] stellten auf diese Weise umfassende Lösungsmittelpolaritätsreihen auf. Als empirisches Mass für die Lösungsmittelpolarität wird die aus der Lage der solvatochromen Bande berechnete molare Uebergangsenergie ("transition energy E_T") verwendet. Die praktische Bedeutung solvatochromer Farbstoffe unterstrichen DIMROTH und REICHARDT [9] durch die Verwendung der Solvatochromie der Pyridinium-N-phenolbetaine zur colorimetrischen Analyse binärer organischer Lösungsmittelgemische.

Die theoretische Bedeutung der Solvatochromie von Farbstoffen liegt darin, dass es auf Grund neuerer quantitativer Theorien [10 - 14] möglich ist, aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenbanden Eigenschaften der gelösten Farbstoffe zu ermitteln [15 - 18]. So tritt starke Solvatochromie nur dann auf, wenn das Dipolmoment des Farbstoffs im Grundzustand gross ist und sich bei der optischen Anregung stark ändert. Aus der Solvatochromierichtung kann geschlossen werden, ob das Dipolmoment bei der Anregung zu- oder abnimmt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das 4-Aethyl-10-oxidobenzo[f]chinolinium-betain 1 und einige Farbstoffderivate darzustellen und ihre solvatochromen Eigenschaften zu ermitteln.



1

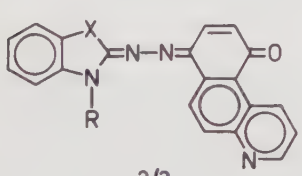
Für das Betain 1 ist im Grundzustand ein grosses Dipolmoment zu erwarten. So kann beispielsweise keine apolare Grenzformel konstruiert werden. Die Struktur von 1 steht somit in Analogie

zu den stark negativ solvatochromen Pyridinium-N-phenolbetainen [5] oder zum ebenfalls negativ solvatochromen 1-Methyl-8-oxido-chinolinium-betain [19][20].

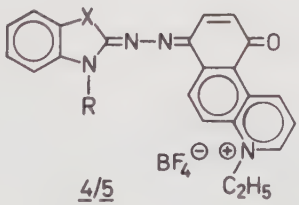
In der vorliegenden Arbeit soll insbesondere für eine Serie von Lösungsmitteln die aus den E_T - Werten von 1 ermittelte Lösungsmittelpolaritätsreihe mit den entsprechenden Reihen der Pyridinium-N-phenolbetaine verglichen und diskutiert werden.

Die Untersuchung der solvatochromen Eigenschaften soll ergänzt werden durch die Ermittlung und Deutung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums von 1 in einem protischen und einem aprotischen Lösungsmittel.

Ausgehend vom Betain 1 und seinem unalkylierten Vorprodukt sind die Farbstoffe 2 - 5 durch die von HÜNIG et al. [21 - 23] entwickelten Synthesemethoden für heterocyclische Azofarbstoffe leicht zugänglich.



2/3



4/5

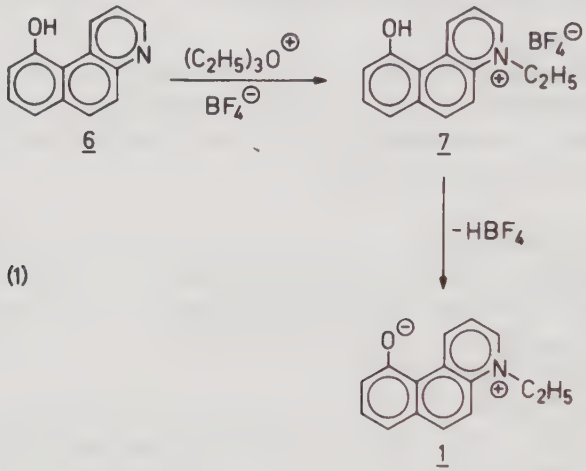
2 und 4 : X = S ; R = CH_3

3 und 5 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

Für die Farbstoffe 2 und 3 ist positive Solvatochromie zu erwarten [21]. Die kationischen Derivate 4 und 5 nehmen eine Sonderstellung ein. Bei der Interpretation der Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Absorptionsbanden sind noch all jene bandenverschiebenden Effekte zu berücksichtigen, die ihre Ursache im Ionencharakter der Farbstoffe haben.

1.3. Darstellung des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinoliniumbetains 1

4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betain 1 wird nach folgendem Reaktionsschema synthetisiert [Schema (1)] :



(1)

10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 stellte BOEHM [24] im Rahmen einer Untersuchung über direkte Substitutionsreaktionen am Benzo[f]chinolin dar. In einer SKRAUP-synthese wird 2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure zur Benzo[f]chinolin-10-sulfosäure umgesetzt. Auf die aufwendige Reinigung der Rohsäure über das Bariumsalz kann verzichtet werden. Direktes Umkristallisieren des Rohprodukts aus Wasser mit Aktivkohle liefert die Sulfosäure in genügender Reinheit und ungefähr gleicher Ausbeute. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird das 10-Sulfosäurederivat zum 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 umgesetzt.

Zur Alkylierung wird 6 in Nitrobenzol suspendiert und mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [25] in 81%-iger Ausbeute in 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7 übergeführt. Der Beweis für die N-Alkylierung durch den Nach-

weis des Vorliegens eines Kations wird in Abschnitt 1.5.3. erbracht.

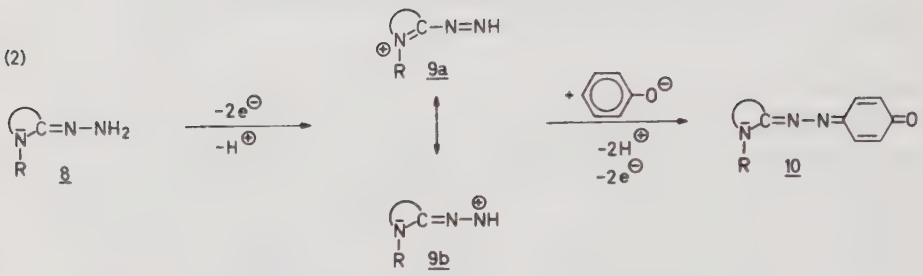
Aus einer Kaliumcarbonat enthaltenden Lösung des relativ stark sauren Phenols 7 (pK_a = 8,0 ; s. 1.6.2.) wird das Betain 1 mit Chloroform extrahiert. Durch Versetzen der Extrakte mit Petroläther gewinnt man das noch wasserhaltige Betain in Form roter Nadeln, die beim Trocknen tief violett werden (Ausbeute: 84 %). Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Das wasserfreie Betain ist sehr hygroskopisch und wird unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit in kürzester Zeit wieder rot. Ein Schmelzpunkt von 1 konnte infolge langsamer Zersetzung nicht ermittelt werden.

1.4. Darstellung einiger Farbstoffderivate von 10-Hydroxybenzo[f]chinolin 6 und 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7

1.4.1. Wahl der Darstellungsmethoden

Heterocyclische Azofarbstoffe vom Typus 2 - 5 [vgl. Schema (4) und (5)] sind wegen der Instabilität der entsprechenden heterocyclischen Diazoverbindungen über die Azokupplung nicht oder nur schwer zugänglich. Diese Einschränkung in der Synthese von Azofarbstoffen konnte durch die von HÜNIG [26] entdeckte oxydative Azokupplung aufgehoben werden. Dabei werden heterocyclische Hydrazone 8 oxydativ in ein elektrophil wirkendes Kation 9 übergeführt, das dann mit einer Kupplungskomponente (z.B. Phenol) in alkalischem Milieu formal unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen die Azoverbindung 10 bildet [Schema (2)] :

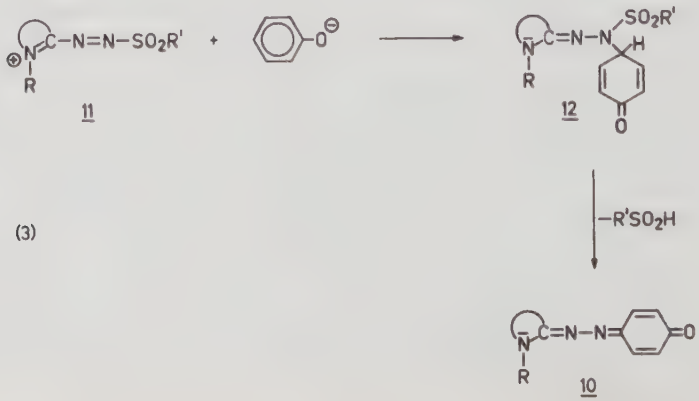
(2)



Dieser Mechanismus [27] deutet auch die Beobachtung, dass mit steigender Basizität des Heterocyclus die Farbstoffausbeute abnimmt [28]. Im mesomeriestabilisierten Kation 9 nimmt mit zunehmender Basizität des Heterocyclus der Anteil der Grenzformel 9a zu und damit auch die Tendenz von 9 in Gegenwart von Basen Stickstoff abzuspalten.

Gerade umgekehrt verhalten sich die quartären heterocyclischen Azosulfone 11, eine weitere von HÜNIG et al. entdeckte Klasse kuppelnder Verbindungen [29]. Sie können als Derivate von 9 aufgefasst werden, indem das Wasserstoffatom am endständigen Stickstoff durch eine nukleofuge Austrittsgruppe (z.B. $CH_3C_6H_4SO_2$-) ersetzt wird. Zunehmende Basizität des Heterocyclus begünstigt nach der Adduktbildung 12 den Austritt der Sulfinsäure und damit die Farbstoffbildung [21 - 23] [vgl. Schema (3)] :

(3)



Für den heterocyclischen Azofarbstoff 10 können die beiden folgenden Grenzformeln formuliert werden:

10a

10b

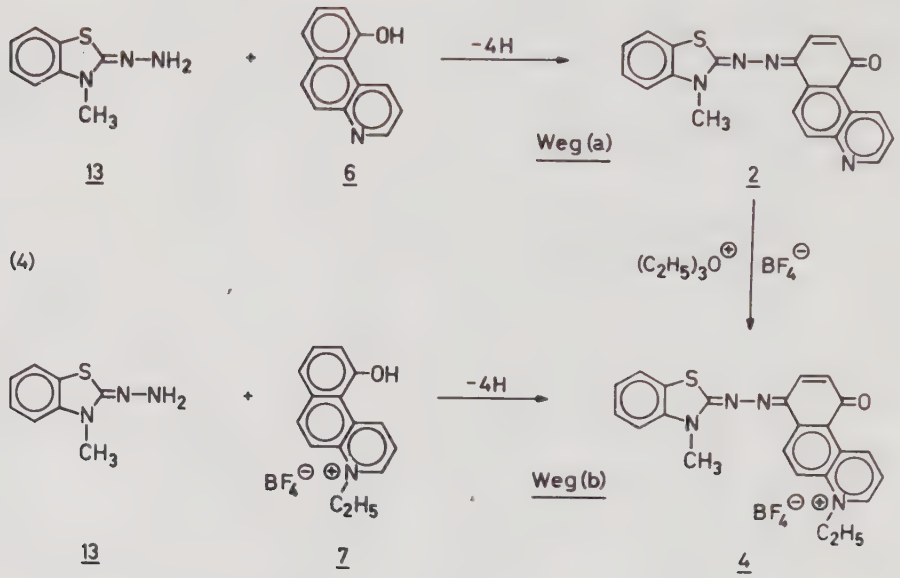
Azino-Grenzformel

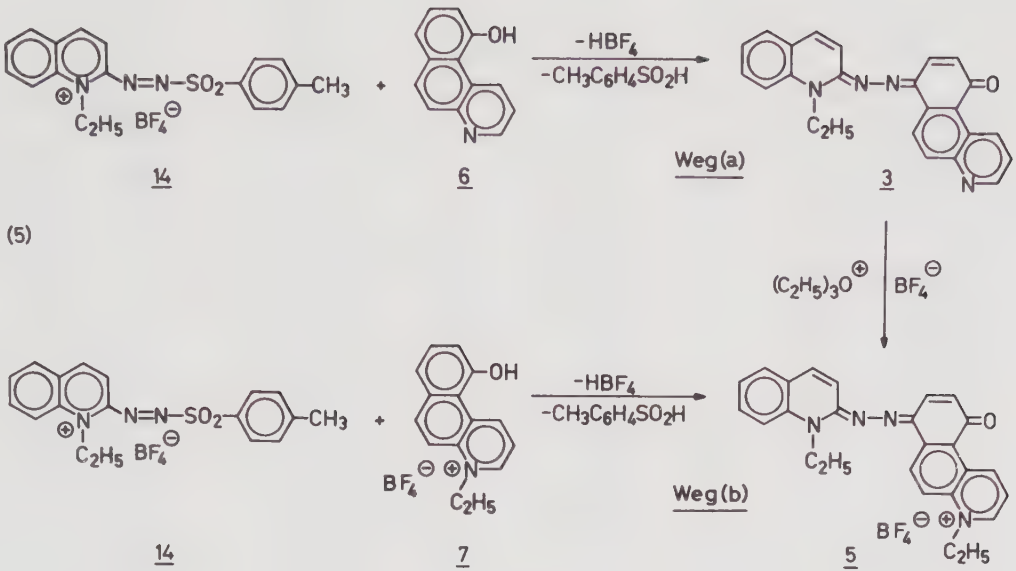
Azobetain-Grenzformel

Zur Wahrung der Uebersicht in den Schemata werden alle heterocyclischen Azofarbstoffe in der Azino-Grenzformel registriert.

In Anlehnung an diese Befunde wurden die Darstellungsmethoden für die heterocyclischen Azofarbstoffe der vorliegenden Arbeit gewählt. Die Farbstoffe mit dem schwach basischen Benzthiazol als Heterocyclus [2 und 4 in Schema (4)] werden durch oxydative Kupplung von 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon 13 [30] mit den entsprechenden Phenolen 6 resp. 7 dargestellt, während sich für die Chinolinfarbstoffe 3 und 5 [Schema (5)] der Weg über die Kupplung mit dem quartären heterocyclischen Azosulfon 14 [29] aufdrängt.

Für die Darstellung der kationischen Farbstoffe 4 und 5 stehen die beiden Wege (a) und (b) offen [vgl. Schemata (4) und (5)]. Beide Wege wurden beschritten und die Identität der gefundenen Produkte nachgewiesen.


-4H
Weg (a)
2
(4)
$(C_2H_5)_3O^{\oplus}$ $BF_4^{\ominus}$
-4H
Weg (b)
13
6
7
4



(5)

1.4.2. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 2

Zur Darstellung von 2 werden 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon 13 [30] und 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 [24] in methanolisch-ammoniakalischer Lösung mit Kalium-hexacyano-ferrat(III) oxydativ gekuppelt. Die Umkristallisation aus 2-Methoxy-äthanol liefert in 72%-iger Ausbeute ein Produkt, das trotz intensivem Trocknen stets Wasser enthält. Erst durch Sublimation im Hochvakuum kann der wasserfreie Farbstoff 2 gewonnen werden. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist 2 bei Zimmertemperatur sehr schwer löslich.

1.4.3. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 4

Nach Weg (a):

Infolge seiner schlechten Löslichkeit wird 2 bei 100°C in Nitrobenzol suspendiert und der Alkylierung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [25] unterworfen. Aus dem Rohprodukt kann das Quartärsalz 4 mit Dimethylformamid durch Heissextraktion vom nicht umgesetzten Edukt abgetrennt werden. Auf Zusatz von Benzol in die heissen Extrakte kristallisiert 4 in 32%-iger Ausbeute als tief violettes Produkt aus.

Nach Weg (b):

Oxydative Kupplung von 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon 13 [30] mit 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7 erzeugt in 34%-iger Ausbeute das Quartärsalz 4. Die oxydative Kupplung als elektrophile Substitution benötigt in der Kupplungskomponente ein nucleophiles Reaktionszentrum, eine Bedingung, die die kationische Verbindung 7 nicht zu erfüllen scheint. Allerdings geht im ammoniakalischen Reaktionsmilieu nicht 7 sondern seine konjugate Base, das Betain 1, als kupplungsaktive Verbindung in die Reaktion ein.

Aus der starken negativen Solvatochromie von 1 (grosses Dipolmoment im Grundzustand; vgl. Abschnitt 1.7.2.) kann geschlossen werden, dass sich die positive Ladung zur Hauptsache auf das N-Atom und die benachbarten C-Atome verteilt und somit die durch den +M-Effekt der Oxidogruppe bedingte Nucleophilie an der Kupplungsstelle nicht sonderlich stört. In analoger Weise hat GRIGAT [31] 1-Methyl-8-hydroxy-chinolinium-jodid mit 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon zum Farbsalz gekuppelt, wobei das Produkt jedoch analytisch nicht genauer untersucht wurde.

1.4.4. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 3

2-(p-Tolylsulfonylazo)-1-äthylchinolinium-tetrafluoroborat 14 [29] wird in Aceton unter Zugabe von Natronlauge mit 10-Hydroxybenzo[f]chinolin 6 [24] gekuppelt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 2-Methoxy-äthanol (Ausbeute: 57 %). Die Löslichkeit von 3 ist wenig besser als jene des analogen Farbstoffs 2.

1.4.5. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 5

Nach Weg (a):

Die Alkylierung von 3 mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat 25 erfolgt in einer Methylenchloridlösung bei 40°C. Das Rohprodukt wird auf einer Kieselgelsäule mit Aceton vom nicht umgesetzten Edukt befreit; anschliessend wird 5 mit Methanol / 3,5 M Fluoroborsäure eluiert und aus demselben Gemisch umkristallisiert (Ausbeute: 54 %).

Nach Weg (b):

In 43%-iger Ausbeute konnte das Quartärsalz 5 aus der Kupplung von 2-(p-Tolylsulfonylazo)-1-äthylchinolinium-tetrafluorobo-

rat 14 [29] und 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7 gewonnen werden. Zur Reinigung des Rohprodukts genügt die Umkristallisation aus Methanol / 3,5 M Fluoroborsäure. Bezüglich der Nucleophilie der Kupplungskomponente 7 gelten die gleichen in Abschnitt 1.4.3. geäusserten Ueberlegungen, denn auch hier muss die Kupplungskomponente das quartäre heterocyclische Azosulfon 14 unter Adduktbildung nucleophil angreifen können [vgl. Schema (3); S. 6].

1.5. Reinheitsprüfung der Verbindungen 1 - 7

1.5.1. Vorbemerkungen

Die Untersuchungen von HÜNIG et al. [21] haben gezeigt, dass bei der Synthese von heterocyclischen Azofarbstoffen mit Phenolen als Kupplungskomponente das Hauptprodukt durch p-Kupplung entsteht, denn die gleichen Farbstoffe können auch durch Kondensation der entsprechenden Hydrazone mit p-Benzochinonen erhalten werden. Ist im Phenol die p-Stellung durch einen Substituenten blockiert, so tritt auch o-Kupplung ein. GRIGAT [31] gelang es erstmals, aus dem Rohprodukt der oxydativen Kupplung von 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon mit 8-Hydroxychinolin neben dem p-substituierten Hauptprodukt das in geringer Ausbeute anfallende o-Isomere papierchromatographisch zu isolieren. Die Identifizierung als o- resp. p-Isomeres vollzog GRIGAT durch Spektrenvergleich mit den jeweils in p- resp. o-Stellung durch eine Methylgruppe blockierten Farbstoffen. Reines o-Isomeres konnte nie in grösseren Mengen isoliert werden.

Bei der Synthese der Farbstoffe ist auch die Bildung verschiedener stabiler syn- und anti-Formen denkbar. Zudem können sich bei der Alkylierung mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat verschiedene Produkte bilden, da die Substrate jeweils über mehrere potentielle Reaktionsstellen verfügen.

1.5.2. Dünnschichtchromatographie

Alle dargestellten Verbindungen wurden dünnschichtchromatographisch untersucht. Trägermaterialien und Fliessmittel wurden so gewählt, dass die R_f - Werte ca. 0,5 betrugen. Die Chromatogramme der Verbindungen 1, 6 und 7 wurden zur besseren Erkennung der Flecken mit einer Lösung von bis-diazotiertem Benzidin [32] besprüht. 6 kuppelt dabei zu einem rotvioletten Farbstoff, während 1 und 7 ein violettes Kupplungsprodukt bilden. Das chromatographische Verhalten des Betains 1 entspricht jenem von 7. Es wandelt sich demnach auf dem Träger in ein der Verbindung 7 analoges Quartärsalz um.

Tabelle 1: Dünnschichtchromatographie der Verbindungen 1 - 7

Reg.-Nr.	Träger (auf DC-Alufolien als Fertigplatten "MERCK")	Fliessmittel
1	Aluminiumoxid neutral (Typ E) F_{254} (d = 0,2 mm)	Benzol / Aethanol 1:1
2	Kieselgel F_{254} (d = 0,25mm)	Benzol / Aceton 5:1 oder Chloroform / Aether 5:1
3	Kieselgel F_{254} (d = 0,25mm)	Benzol / Aceton 5:1 oder Chloroform / Aether 5:1
4	Polyamid 11 F_{254} (d = 0,15 mm)	Methanol / Benzol 5:1
5	Kieselgel F_{254} (d = 0,25mm)	Methanol gesättigt mit $NaBF_4$ / Aceton 1:1
6	Kieselgel F_{254} (d = 0,25mm)	Benzol / Aceton 2:1
7	Aluminiumoxid neutral (Typ E) F_{254} (d = 0,2 mm)	Benzol / Aethanol 1:1

In allen Chromatogrammen wurden einheitliche Farbflecken beobachtet, also keinerlei Hinweise auf Isomere, die bei den gewählten Arbeitsbedingungen stabil wären.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Verbindungen, die verwendeten Trägermaterialien und Fliessmittel zusammengefasst.

1.5.3. Papierelektrophorese

Alle dargestellten Verbindungen wurden papierelektrophoretisch untersucht. Als Pufferlösung fand ein Gemisch aus Dimethylformamid / Wasser / Phosphatpuffer pH 7,0 im Verhältnis 2:1:1 Verwendung (Näheres s. 2.9.). Während die nicht salzartigen Verbindungen 2, 3 und 6 an der Auftragstelle zurückblieben, wanderten die Kationen von 1, 4, 5 und 7 erwartungsgemäss zur Kathode. Auch hier wurden die Pherogramme der Phenole mit einer Lösung von bis-diazotiertem Benzidin [32] besprüht. Bei allen wandernden Verbindungen konnten einheitliche Farbzonen beobachtet werden.

1.6. Angewandte Methoden zur Konstitutionsaufklärung der Verbindungen 1-7

1.6.1. Aequivalentgewichtsbestimmung von 6 und 7

10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 [24] und sein N-Aethylderivat 7 wurden potentiometrisch mit einer 0,1 N Lösung von Tetra-n-butylammoniumhydroxyd in iso-Propanol / Methanol titriert [33]. Als Indikatorelektrode diente eine alkalifeste Glaselektrode. Das System Silber / Silberchlorid // Lithiumchlorid gesättigt in Aethanol bildete die Referenzelektrode.

Für Verbindung 6 wurde in Dimethylformamid das Aequivalentgewicht 191 (ber. 195) ermittelt, während für 7 in Aethanol ein Wert von 306 (ber. 311) gefunden wurde.

1.6.2. Bestimmung der pK_a - Werte von 6 und 7

Da in der vorliegenden Arbeit die Säuredissoziationskonstanten von 6 und 7 lediglich zu qualitativen Betrachtungen herangezogen werden, war eine sehr exakte Ermittlung der pK_a - Werte nicht notwendig. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt ca. ± 0,1 pK - Einheiten. Die Dissoziationskonstanten wurden spektralphotometrisch bei 25°C in Wasser ermittelt [34][35]. Das Phenol 6 muss infolge seiner geringen Löslichkeit in wenig Aethanol angelöst werden. Bei beiden Verbindungen können isosbestische Punkte in den UV-VIS-Spektren ermittelt werden. Unter Anwendung untenstehender Gleichung (6) werden in einem Diagramm die pK_a - Werte graphisch ermittelt (Abb. 1).

$$pH = pK + \log \frac{E_{RO^{\ominus}} - E_{\lambda}}{E_{\lambda} - E_{ROH}} \qquad (6)$$

$E_{RO^{\ominus}}$: Extinktion bei λ in stark alkalischer Lösung (100 % Phenolat)

E_{ROH} : Extinktion bei λ in saurer Lösung (100 % Phenol)

Phenol 6 : λ = 383 nm Phenol 7 : λ = 455 nm

Die Bestimmung von E_{ROH} des Phenols 6 erfolgte bei pH 7,0. In zu saurer Lösung macht sich die Basizität des N-Atoms bemerkbar.

Der um 1,4 pK - Einheiten niedrigere Wert von 7 gegenüber jenem vom 6 ist auf die Schwächung der OH - Bindung durch Einführung der positiven Ladung zurückzuführen. Zudem kann bei 7 die bei der Deprotonierung entstehende negative Ladung besser delokalisiert werden als im Anion von 6.

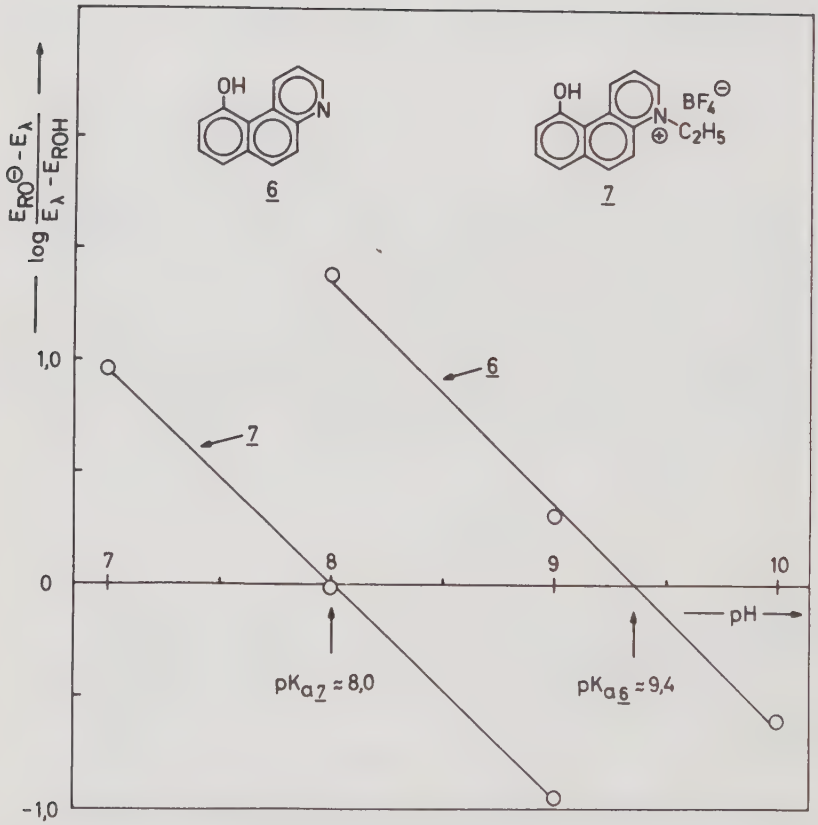


Abb. 1 : Graphische Ermittlung der pK_a - Werte von 6 und 7

1.6.3. Massenspektrum von 2

Das Massenspektrum von 2 zeigt bei 370 m/e den Molekülpeak (Abb. 2). Ueberraschend ist das Fehlen eines $[M - CH_3]^{\oplus}$ - Peaks. Die bei Chinonen typische CO - Abspaltung scheint offensichtlich günstiger zu sein. Eine Oniumspaltung der Fragment-Ionen 342 resp. 327 könnte den starken Peak bei 313 erklären.

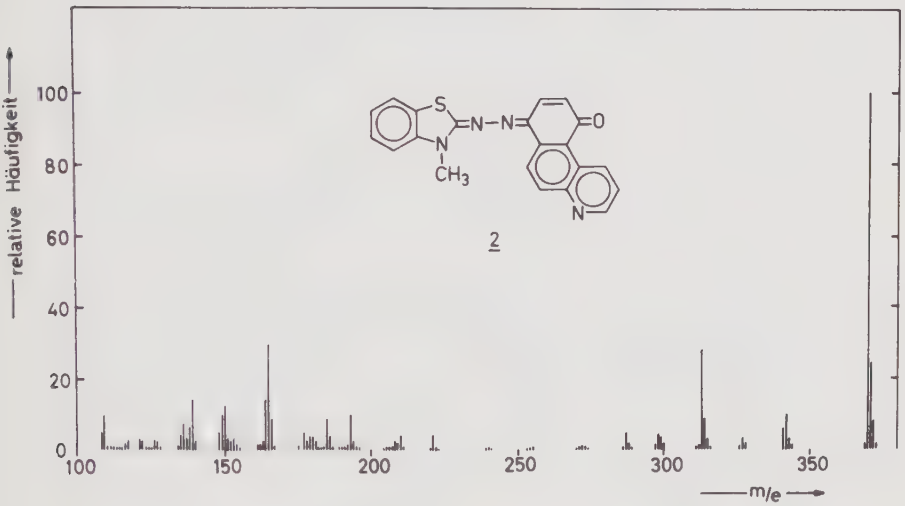
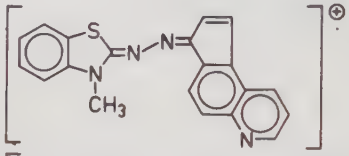
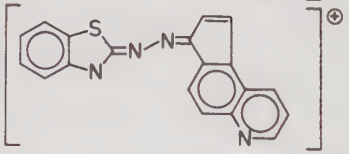
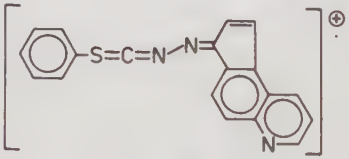
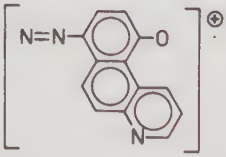
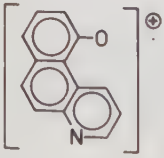
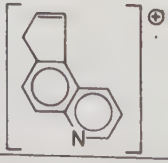


Abb. 2: Massenspektrum von 2

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Fragment-Ionen und ihre mögliche Struktur wiedergegeben.

Tabelle 2: Die wichtigsten Fragment-Ionen aus dem Massenspektrum von 2

m/e	Fragment - Ion	mögliche Struktur
370	$[M]^{\oplus\cdot}$	
342	$[M-CO]^{\oplus\cdot}$	
327	$[M-C_2H_3O]^{\oplus}$	
313	$[M-C_2H_3NO]^{\oplus\cdot}$	
221	$[M-C_8H_7NS]^{\oplus\cdot}$	
193	$[M-C_8H_7N_3S]^{\oplus\cdot}$	
185	$[M]^{\oplus\oplus}$	
165	$[M-C_9H_7N_3OS]^{\oplus\cdot}$	

1.6.4. Molekulargewichtsbestimmung von 4

Von Verbindung 4 wurde das Molekulargewicht osmometrisch bestimmt. Bei einer Bestimmungsgenauigkeit von ± 5 % wurde ein Mittelwert von 260 (ber. 243) gefunden. Die Messlösung war ca. 10^{-2} molar. Der gefundene Wert liegt ausserhalb der Fehlergrenze und ist grösser als der berechnete Wert. Unter der berechtigten Annahme, dass eine reine Substanz vorliegt (niedermolekulare Verunreinigungen würden ein zu kleines Molekulargewicht vortäuschen), kann der gefundene Wert mit der partiellen Bildung von Ionenpaaren oder Polymeren gedeutet werden, eine Beobachtung, die bei vielen Farbsalzen gemacht wurde [1][36-42].

1.6.5. ^{1}H - NMR - Spektren der Verbindungen 4 - 7

Um einen Eingang in die Interpretation der NMR - Spektren der dargestellten Verbindungen zu finden, ist es notwendig, auf die Spektren von Phenanthren und Benzo[f]chinolin einzugehen. Die angewandte Nummerierung der Protonen ist in Tabelle 3 (S. 24) wiedergegeben. Als Mass für die chemische Verschiebung werden die δ-Werte benutzt. Die Spinkopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

Das NMR - Spektrum von Phenanthren [43] weist zwischen 7,4 - 8,0 ppm ein Multiplett von sechs Protonen auf (H_{2-4} und H_{7-9}). Innerhalb dieses Multipletts ist das $H_{5,6}$ - Singulett bei 7,7 ppm zu erkennen. Um rund 1 ppm nach tieferem Feld liegt das $H_{1,10}$ - Multiplett verschoben. Diese starke paramagnetische Verschiebung des $H_{1,10}$ - Signals ist die Folge des Einflusses der drei Kreisstrommagnetfelder und der gegenseitigen sterischen Behinderung der 1,10 - Wasserstoffatome.

Wesentlich detaillierter kann das NMR - Spektrum interpretiert werden, wenn an Stelle einer -CH= - Gruppe ein N-Atom in das Phenanthrengerüst eingeführt wird. Wie aus den Arbeiten von MARTIN et al. [44][45] hervorgeht, ist der Einfluss des N-Atoms

auf die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen innerhalb einer Serie von polykondensierten Chinolinderivaten recht konstant. In Tabelle 3 sind die Daten für Benzo[f]chinolin, der Stammverbindung von 6 und 7, zusammengefasst. In der folgenden Diskussion beziehen sich diamagnetische und paramagnetische Verschiebungen auf die entsprechenden Signale im Phenanthrenspektrum.

Die drei Protonen des N-enthaltenden Ringes sind als ABX - System durch ihre chemischen Verschiebungen und Spinkopplungskonstanten leicht zu identifizieren. Das orthoständige Proton erleidet eine paramagnetische Verschiebung von rund 1 ppm, während das metaständige Proton um ca. 0,5 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Auf das Proton in para-Stellung hat das cyclische N-Atom keinen definierbaren Einfluss. Die beiden ortho-Kopplungskonstanten sind analog dem Pyridin und Chinolin charakteristisch verschieden ($J_{2,3} < J_{1,2}$). Das in peri-Stellung zum cyclischen N-Atom stehende H_5-Proton erleidet infolge der Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar eine leichte Verschiebung nach tieferem Feld, die zu einer Aufspaltung des $H_{5,6}$ - Signals in zwei Dubletts führen kann. Das H_{10} - Signal ist verglichen mit dem entsprechenden Signal in Phenanthren diamagnetisch verschoben. Dies kann in polykondensierten Chinolinen stets dann beobachtet werden, wenn von zwei in sterischer Wechselwirkung stehenden H-Atomen das eine in para-Stellung zum cyclischen N-Atom steht. Die restlichen Protonen - Signale (H_{6-9}) werden durch das N-Atom kaum beeinflusst. Beim Uebergang von CCl_4 zu $CDCl_3$ als Lösungsmittel treten relative Verschiebungen bis maximal 0,3 ppm auf, wobei jedoch die Reihenfolge der Signale und Spinkopplungskonstanten erhalten bleibt.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die 60 MHz NMR - Spektren der Verbindungen 6 und 7 wiedergegeben (vgl. auch Tabelle 3). Die Diskussion wird stets vergleichend mit den NMR - Daten des Benzo[f]chinolins geführt und unter Aufteilung aller Protonen in die folgenden vier Gruppen: H_{10} / H_{1-3} / $H_{5,6}$ / H_{7-9}.

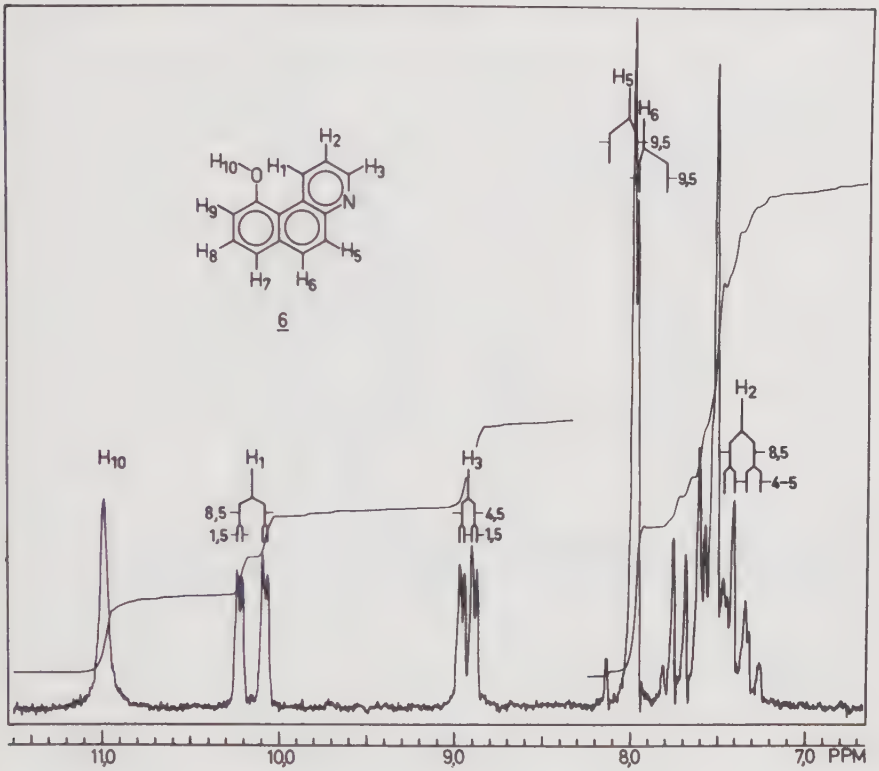


Abb. 3 : 60 MHz NMR - Spektrum von 6 in $(CD_3)_2SO$

H_{10} :

Im Spektrum von 6 (s. Abb. 3) fehlt bei D_2O - Zusatz das Singulett bei 11 ppm. Es ist demnach dem phenolischen Proton zuzuordnen.

Im Spektrum von 7 (s. Abb. 4) ist das H_{10} - Signal nur schwach angedeutet. Die Integralkurve sinkt nach dem letzten Signal allmählich ab, während sie bei D_2O - Zusatz horizontal verläuft. Die Ursache für das Fehlen einer ausgeprägten H_{10} - Bande liegt vermutlich im raschen Austausch der H_{10} - Protonen mit dem Lösungsmittel (pK_7 = 8,0 ; pK_6 = 9,4).

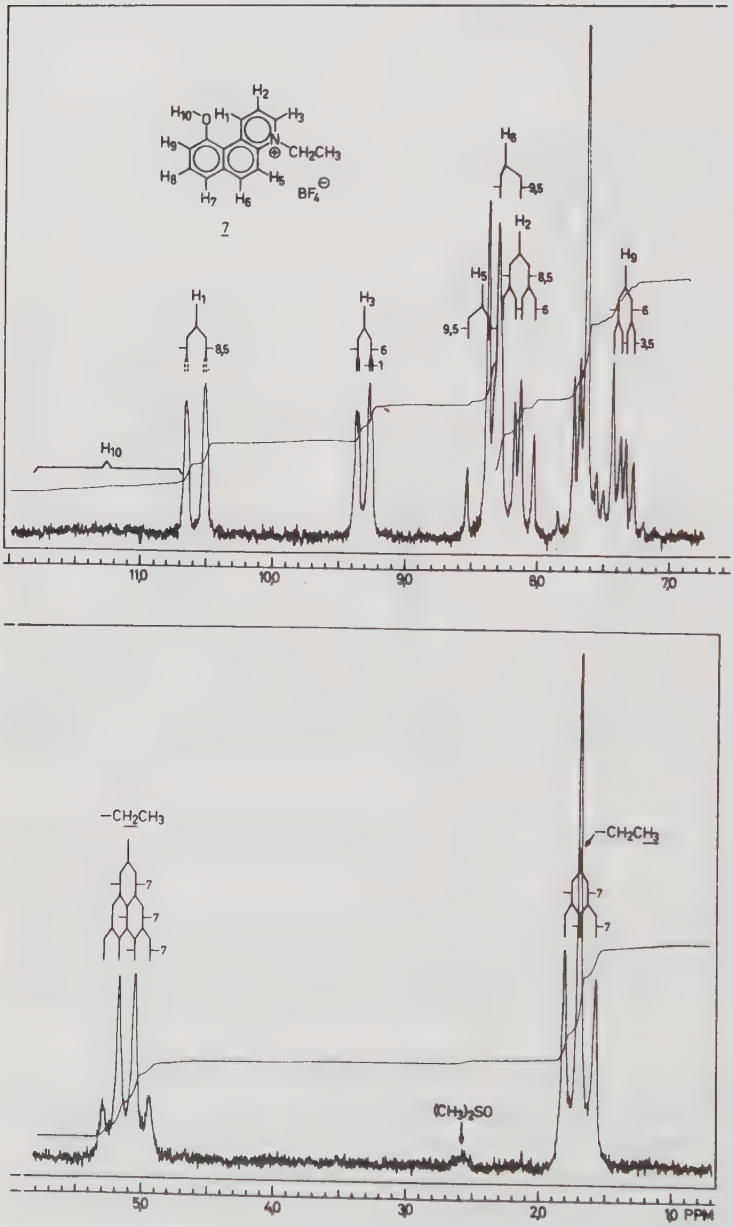


Abb. 4 : 60 MHz NMR - Spektrum von 7 in $(CD_3)_2SO$

H_{1-3} :

Wie Betrachtungen an STUART - BRIEGLEB - Kalottenmodellen zeigen, ist die sterische Wechselwirkung zwischen der OH - Gruppe in 10-Stellung und dem H_1 - Wasserstoff bedeutend grösser als die $H_{1,10}$ - Wechselwirkung in Benzo[f]chinolin. Das H_1 - Signal muss demnach paramagnetisch verschoben sein. Wie die Abbildungen 3 und 4 zeigen, ist der Effekt so gross, dass nicht mehr das H_3 - sondern das H_1 - Signal bei tiefstem Feld erscheint.

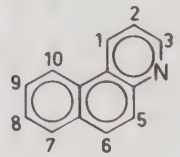
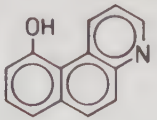
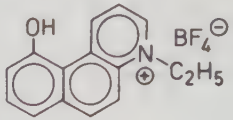
Quaternisierung des Ringstickstoffs bewirkt bei allen drei Protonen die zu erwartende paramagnetische Verschiebung (Abb. 4). Im H_2 - Quadruplett von 7 ist der Peak bei tiefstem Feld als Schulter in der darauffolgenden Bande erkennbar.

$H_{5,6}$:

Im Spektrum von 6 erscheinen die $H_{5,6}$ - Protonen als AB - System in zwei nahe beieinander liegenden Dubletts mit der charakteristisch grossen Spinkopplungskonstante von 9,5 Hz (hoher Doppelbindungscharakter der 5,6 - Bindung). Die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms führt zu einer paramagnetischen Verschiebung des H_5 - Protons und ermöglicht damit die Zuordnung der beiden Protonen (Abb. 3).

In Verbindung 7 ist durch die Quaternisierung des Stickstoffs die Wechselwirkung aufgehoben worden. Einen analogen Effekt auf die H_5 - Resonanz erzeugt jedoch die positive Ladung. Im Spektrum von 7 ist das AB - System der $H_{5,6}$ - Protonen nicht klar erkennbar. Folgende Ueberlegungen bestätigen jedoch die eingezeichnete Zuordnung. Das Dublett bei 8,4 ppm mit der grossen Spinkopplungskonstante von 9,5 Hz entspricht dem H_5 - Proton. Die darauffolgende intensive Bande wäre dann ein Teil des H_6 - Dubletts, wobei die dazugehörige kleinere Bande unter dem H_2 - Quadruplett verborgen sein müsste. Wird nun das AB - System entsprechen ergänzt, dann können die δ-Werte der beiden Dubletts berechnet werden. Diese Zuordnung wird bestätigt durch die Berechnung des Bandenintensitätsverhältnisses nach folgender Gleichung:

Tabelle 3: 60 MHz NMR-Daten von Benzo[f]chinolin, 6 und 7

	 Benzo[f]-chinolin a)		 6 b)		 7 b)	
Proton	Verschiebung in ppm	Signalform und Kopplungskonstanten (Hz)	Verschiebung in ppm	Signalform und Kopplungskonstanten (Hz)	Verschiebung in ppm	Signalform und Kopplungskonstanten (Hz)
H_1	8,6	Quadruplett $J_{1,2} = 8,5$; $J_{1,3} = 1,6$	10,2	Quadruplett $J_{1,2} = 8,5$; $J_{1,3} \sim 1,5$	10,6	"Quadruplett" $J_{1,2} = 8,5$; $(J_{1,3} \sim 1)$
H_2	7,2	Quadruplett $J_{1,2} = 8,5$; $J_{2,3} = 4,5$	7,4	Quadruplett $J_{1,2} = 8,5$; $J_{2,3} = 4\text{-}5$	8,15	Quadruplett $J_{1,2} = 8,5$; $J_{2,3} = 6$
H_3	8,8	Quadruplett $J_{2,3} = 4,5$; $J_{1,3} = 1,6$	8,9	Quadruplett $J_{2,3} = 4,5$; $J_{1,3} \sim 1,5$	9,3	Quadruplett $J_{2,3} = 6$; $J_{1,3} \sim 1$
H_5	8,0	Dublett $J_{5,6} = 8,5$	8,05	Dublett $J_{5,6} = 9,5$	8,4	Dublett $J_{5,6} = 9,5$
H_6	7,7	Dublett $J_{5,6} = 8,5$	7,95	Dublett $J_{5,6} = 9,5$	8,25	"Dublett"
H_{7-9}	7,4-7,8	Multiplett	7,4-7,8	Multiplett	7,2-7,9	Multiplett mit H_9 - Quadruplett
H_{10}	8,3	Multiplett	11,0	Singulett	~11	breit

a) in CCl_4 [44] b) in $(CD_3)_2SO$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{\nu_4 - \nu_1}{\nu_3 - \nu_2}$$

ν: chemische Verschiebung der Einzelbanden des AB - Systems in Hz mit den entsprechenden Intensitäten I

Die Rechnung ergibt ein Verhältnis von ca. 7, das in guter Uebereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 9 steht.

H_{7-9} :

In beiden Spektren erscheinen die H_{7-9} - Protonen als komplizierte ABC - Systeme. Da der Einfluss der OH - Gruppe in Phenolen im allgemeinen gering ist (ev. schwache diamagnetische Verschiebung der o-, m- und p-ständigen Protonen), erscheinen in allen drei Verbindungen die Multipletts in ähnlichen Bereichen. Das Quadruplett bei 7,35 ppm (Abb. 4) kann auf Grund der Spinkopplungskonstanten das H_7 - oder H_9 - Proton sein. Da das H_7 - Proton infolge peri-Wechselwirkung mit H_6 paramagnetisch verschoben sein muss, entspricht das Quadruplett dem H_9 - Proton.

In Tabelle 3 sind die NMR - Daten des Benzo[f]chinolins und der Phenole 6 und 7 vergleichend angeordnet.

Für die Interpretation der NMR - Spektren der Farbstoffe 4 und 5 (Abb. 7 und 8 ; S. 29/30) war es notwendig, das Spektrum des im Phenolteil symmetrischen Azofarbstoffs 15 [26] aufzunehmen (Abb. 6). Seine Konstitution als p-Substitutionsprodukt ist gesichert [26]. Für 15 können die folgenden mesomeren Grenzformeln formuliert werden:

15a 15b

Auf Grund seiner positiven Solvatochromie [26] überwiegt im Grundzustand der Anteil von 15a , so dass die Rotation um die C-N-Bindungen der Azino-(Azo-) - Gruppe stark reduziert oder unmöglich sein wird.

Betrachtungen an STUART-BRIEGLEB - Modellen zeigen, dass planare oder nahezu planare cis - Formen infolge starker sterischer Hinderung als mögliche Isomere ausscheiden. Es kommen somit nur noch die in Abb. 5 wiedergegebenen Stereoisomere in Frage.

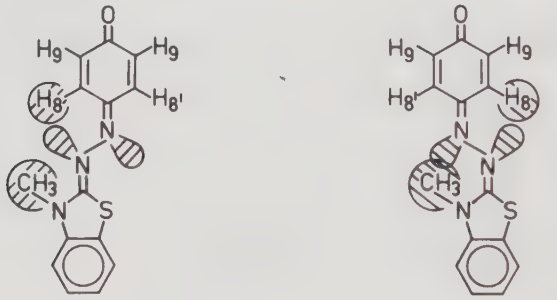


Abb. 5 : Stereoisomere der Verbindung 15

Die Bezeichnung als syn- und anti-Form bezieht sich auf die voluminöse CH_3 - Gruppe. Beide Isomere können sich verzerrungsfrei planar einstellen.

Weil 15 im Phenolteil symmetrisch ist, können im NMR - Spektrum die Isomeren nur an der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Methylprotonen erkannt werden. Untersuchungen von ARNAL et al. [46] an Azinen von Aldehyden und Ketonen haben gezeigt, dass Methylprotonen in syn-Stellung stets bei höherem Feld absorbieren als solche in anti-Stellung. Im Spektrum von 15 (Abb. 6) sind die Methylprotonenpeaks der beiden Isomeren erkennbar (3,86 und 3,68 ppm). Aus der Intensitätsverteilung ergibt sich ein Anteil von rund 15 % an syn-Form.

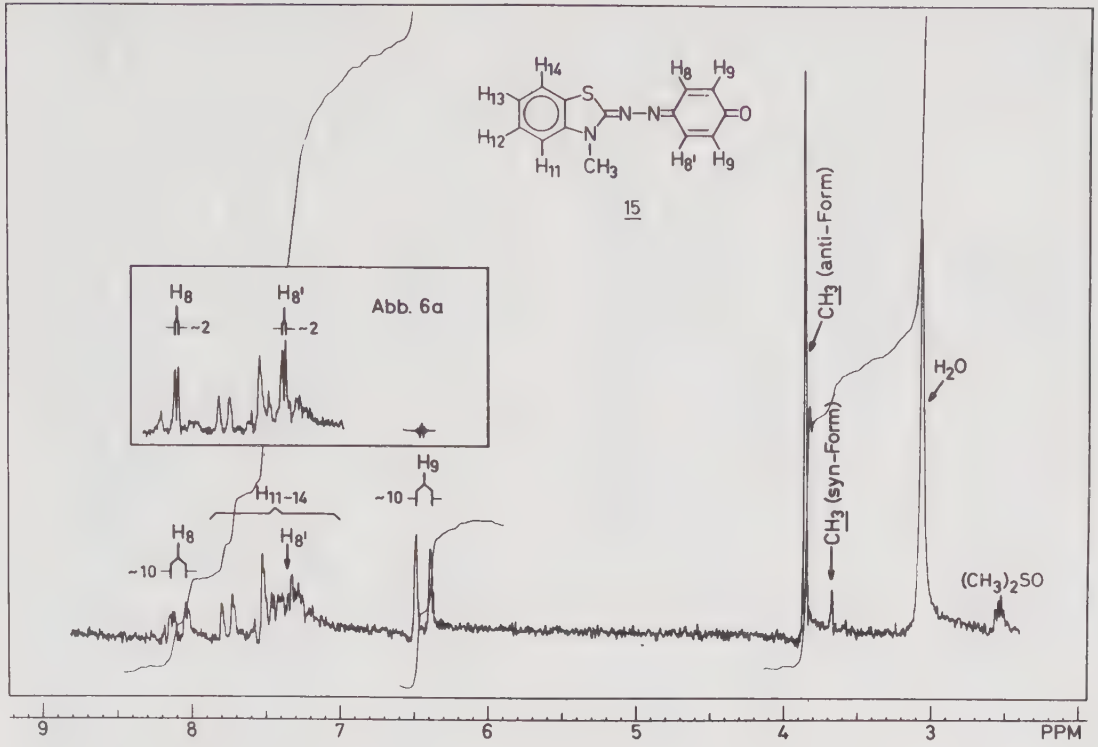


Abb. 6 : 100 MHz NMR - Spektrum von 15 in $(CD_3)_2SO$

Es ist anzunehmen, dass die chemischen Verschiebungen der restlichen Protonen in beiden Isomeren gleich sind. Infolge der schlechten Löslichkeit von 15 in Dimethylsulfoxid sind die Signale nicht in allen Bereichen gut ausgeprägt. Durch Vergleich mit dem Spektrum des Benzthiazolderivates 4 (Abb. 7) sind die aromatischen Protonen des Benzthiazolrestes im Bereich von 7 bis 8 ppm zu finden.

Das Zweiprotonen-Dublett bei 6,44 ppm ist den äquivalenten H_9-Protonen zuzuordnen. Die grosse Spinkopplungskonstante von 10 Hz weist auf den hohen Doppelbindungscharakter der 8,9- resp. 8',9'-Bindung hin. Spinentkopplung durch Einstrahlen bei δH_9 ermöglicht das Auffinden der $H_{8'}$- und H_8-Signale bei 7,38 und 8,1 ppm (Abb. 6a). Die verbleibende Spinkopplungskonstante von ca. 2 Hz ist die Folge der gegenseitigen meta-Kopplung. Das Signal bei 8,1 ppm entspricht dem H_8-Proton, da dieses mit dem freien Elektronenpaar des syn-ständigen N-Atoms in sterischer Wechselwirkung steht (vgl. Abb. 5).

Von den Farbstoffen 2 und 3 konnten wegen ihrer schlechten Löslichkeit keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Ihre Struktur wird rückschliessend aus der Konstitutionsaufklärung der Verbindungen 4 und 5 wahrscheinlich gemacht.

Von den Farbstoffen 4 und 5 können mit STUART-BRIEGLEB-Modellen keine nur nahezu planare cis-Formen konstruiert werden. Es kommen für 4 und 5 somit noch je vier o- und p-Isomere in Frage (syn- und anti-Formen). In den 100 MHz NMR-Spektren von 4 und 5 (vgl. Abb. 7 und 8) liegen keine Anzeichen von Isomerengemischen vor. Unter der Annahme, dass jeweils das thermodynamisch stabilste Isomere vorliegt, wurde gemäss Modellbetrachtungen das sterisch günstigste und planare Isomere zur Betrachtung herangezogen (vgl. Abb. 9).

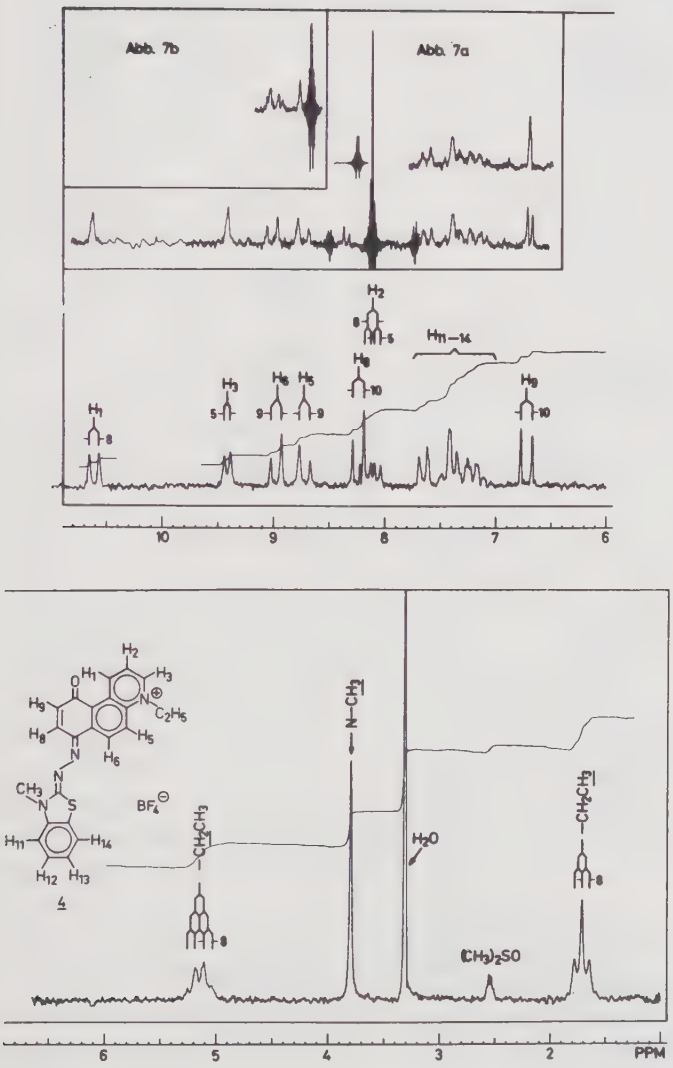


Abb. 7 : 100 MHz NMR - Spektrum von 4 in $(CD_3)_2SO$

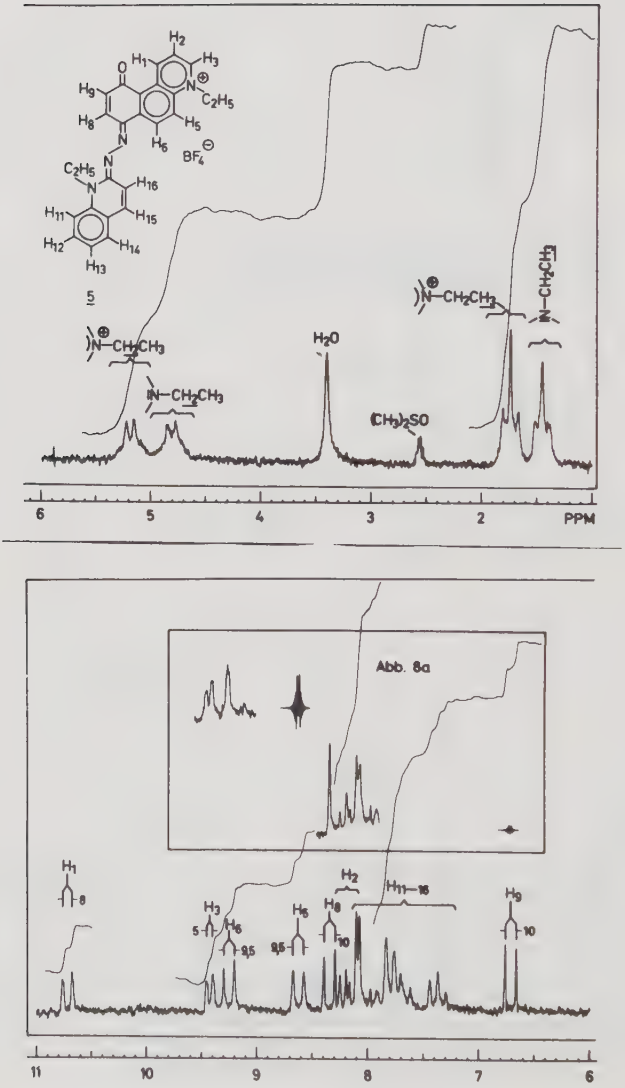
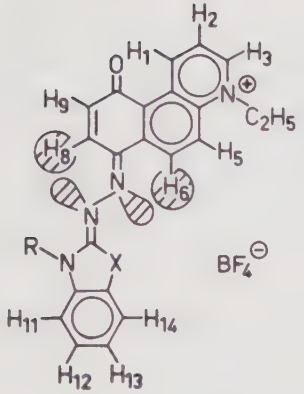
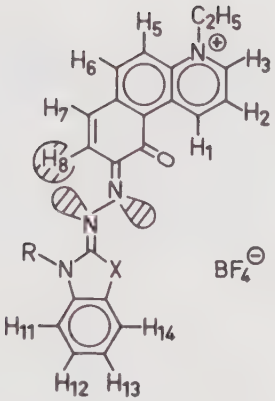


Abb. 8 : 100 MHz NMR - Spektrum von 5 in $(CD_3)_2SO$



p-Isomeres



o-Isomeres

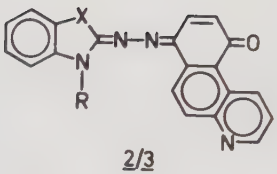
4 : X = S ; R = CH_3

5 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

Abb. 9 : o- und p-Isomere der Farbstoffe 4 und 5

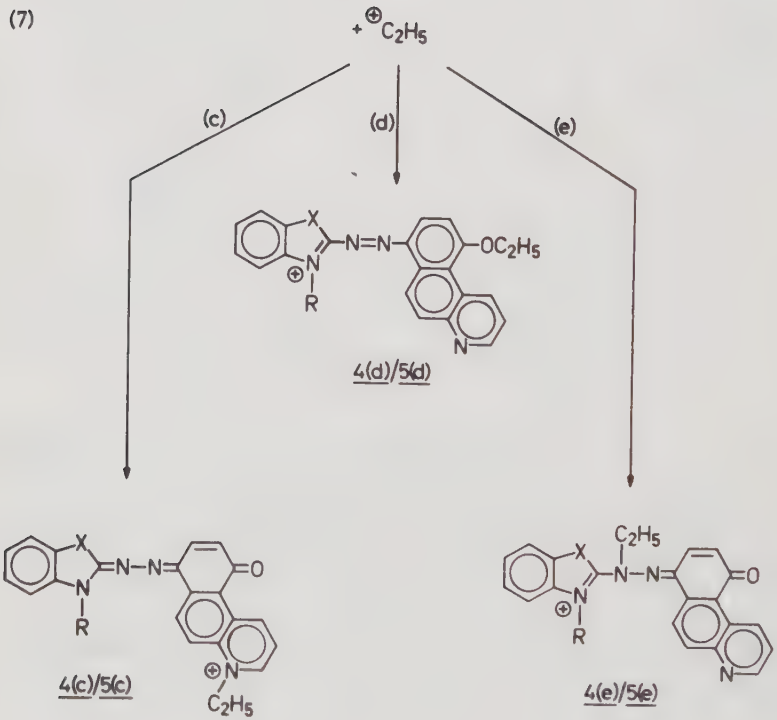
In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen jener Protonen zusammengefasst, die in beiden Isomeren bei ungefähr gleichem Feld absorbieren sollten wie die entsprechenden Protonen des Phenols 7 . Die Anisotropie der C=O - Gruppe und deren sterische Wechselwirkung mit H_1 führen zur analogen paramagnetischen Verschiebung der H_1 - Resonanz wie in den Phenolen 6 und 7 [47]. Die gegenseitige Kopplung der H_{1-3} - Protonen wurde durch Spinentkopplung bewiesen (vgl. Abb. 7a). Die Spektren wurden in $(CD_3)_2SO$ aufgenommen.

In diesem Zusammenhang kann auch die Frage beantwortet werden, an welcher Stelle die Farbstoffe 2 und 3 in der zweiten Reaktionsstufe des Weges (a) [vgl. Schemata (4) und (5) ; S. 8 + 9] alkyliert werden. Gemäss Schema (7) sind drei Reaktionswege denkbar.



2/3

(7)



2 und 4 : X = S ; R = CH_3

3 und 5 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

Die Reaktion nach Weg (e) ist aus sterischen Gründen unmöglich. Durch die Darstellung der Quartärsalze 4 und 5 nach Weg (b) [vgl. Schemata (4) und (5) ; S. 8+9] ist die Alkylierung nach (d)

noch keineswegs auszuschliessen, denn es wäre denkbar, dass bei der Synthese nach Weg (b) eine Umalkylierung zu 4(d) / 5(d) stattfindet. Im Falle einer O-Alkylierung [Weg (d)] müssten die H_{1-3} - Protonen in 4 und 5 bei ungefähr gleichem Feld absorbieren wie die entsprechenden Protonen in 6 (vgl. Tabelle 3 ; S. 24). Wie jedoch aus Tabelle 4 ersichtlich ist, besteht Uebereinstimmung mit den Daten von 7 , womit die Alkylierung nach Weg (c) gesichert ist.

Tabelle 4 : Vergleich der chemischen Verschiebung der H_{1-3} - und Aethyl - Protonen in 4 , 5 und 7

	7	4	5
Proton	chemische Verschiebung in ppm	chemische Verschiebung in ppm	chemische Verschiebung in ppm
H_1	10,60	10,61	10,71
H_2	8,15	8,11	8,20
H_3	9,30	9,45	9,43
$\overset{\oplus}{N}CH_2CH_3$	5,13	5,16	5,18
$\overset{\oplus}{N}CH_2CH_3$	1,70	1,71	1,74

Die H_{11-16} - Signale erscheinen zwischen 7,0 - 8,15 ppm als Multipletts.

In den Spektren von 4 und 5 (Abb. 7 und 8) verbleiben neben den Alkylprotonensignalen noch je zwei Dublettpaare ($H_{5,6}$ und $H_{8,9}$). Die Identifizierung als AB - Systeme erfolgte durch Spinentkopplung (Abb. 7a und 8a) und Tickling (Abb. 7b). Wie der Vergleich mit dem Spektrum von 7 (Abb. 4 ; S.22) zeigt, muss das $H_{5,6}$ - System in 4 und 5 dem Dublettpaar bei höherem Feld entsprechen, wobei im Falle des Vorliegens der o-Isomeren das

$H_{5,6}$ - System bei ungefähr gleichem Feld absorbieren müsste wie im Spektrum von 7 (vgl. Abb. 9). Die zu beobachtende paramagnetische Verschiebung des $H_{5,6}$ - Dubletts lässt sich nur mit der Struktur des p-Isomeren vereinbaren, denn wie Abb. 9 wiedergibt, steht das H_6 - Wasserstoffatom in sterischer Wechselwirkung mit dem Elektronenpaar des peri-ständigen Azino-Stickstoffs. Desgleichen lässt sich die Aufweitung des $H_{5,6}$ - Systems in 5 - verglichen mit jenem in 4 - auch nur mit dem Vorliegen des p-Isomeren deuten. Im Chinolinsystem 5 treten die H-Atome der Gruppe X in Wechselwirkung mit dem Elektronenpaar des synständigen Stickstoffs und vergrössern damit die paramagnetische Verschiebung des H_6 - Signals (Abb. 9). Das Vorliegen von 4 und 5 als p-Isomere wird noch unterstrichen durch den Vergleich der $H_{8,9}$ - Werte mit jenen im Spektrum von 15 (Abb. 6 ; S.27). In allen drei Verbindungen absorbieren die betreffenden Protonen bei ungefähr gleichem Feld.

1.7. Solvatochromie und Thermochromie des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betains 1

1.7.1. Einleitung

Unter Solvatochromie soll das Phänomen der Aenderung der Lage und Intensität einer oder mehrerer Absorptionsbanden derselben Molekülart beim Wechsel des Lösungsmittels verstanden werden. Die Solvatochromie ist demnach die Folge der unterschiedlichen energetischen Beeinflussung des optischen Grund- und Anregungszustandes einer Verbindung durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Wandert dabei die Bande mit steigender (fallender) Polarität des Lösungsmittels nach längeren Wellen, so spricht man von positiver (negativer) Solvatochromie.

Eine grosse Zahl solvatochromer Verbindungen besitzt eine Elektronendonatorgruppe D, die über ein konjugiertes System R mit einer Elektronenacceptorgruppe A verbunden ist. Nach FOERSTER [48] kann der Zustand solcher intramolekular-ionoider Verbindungen nach der VB-Methode in erster Näherung durch eine Mesomerie (Resonanz) zwischen einer apolaren Grenzformel I und einer dipolaren Grenzformel II beschrieben werden.

I II

Bei vorwiegend unpolaren Verbindungen überwiegt im Grundzustand der Anteil von I, bei stark polaren Verbindungen der Anteil von II. Mit der optischen Anregung in der langwelligen Absorptionsbande ist häufig eine Ueberführung von Ladung zwischen D und A verbunden, was eine wesentliche Aenderung des Dipolmoments bei der Anregung zur Folge hat. Im Anregungszustand überwiegt dann im Falle unpolarer Verbindungen der Anteil von II (Zunahme des Dipolmoments), im Falle von dipolaren Verbindungen überwiegt der Anteil von I (Abnahme des Dipolmoments). In dem von FOERSTER [48] für intramolekular-ionoide Verbindungen entwickelten Energieniveauschema ist die Anregungsenergie umso kleiner, je ähnlicher die beiden Zustände bezüglich der Beteiligung von I und II werden und erreicht ein Minimum im Falle gleicher Beteiligung von I und II (Zustand höchster Resonanz).

Mit Hilfe dieser Vorstellungen lässt sich das Zustandekommen der Solvatochromie deuten [49][50]. Durch die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül wird vorwiegend der Grundzustand beeinflusst werden, und zwar wird der Anteil der polaren Grenzformel II mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunehmen (Verschiebung der Mesomerielage). Es tritt auch eine Beeinflussung der Anregungszustände ein, die jedoch wegen ihrer kurzen Lebensdauer von geringerem Ausmass ist. Bei vorwiegend unpolaren Verbindungen nimmt demnach mit steigender Polarität der Anteil von II im Grundzustand zu, die Verbindung nähert sich dem Zustand höchster Resonanz unter bathochromer Verschie-

bung der Absorptionsbande (positive Solvatochromie). Vorwiegend polare Verbindungen entfernen sich bei steigender Polarität des Lösungsmittels vom Zustand höchster Resonanz, ihre Absorptionsbande wird hypsochrom verschoben (negative Solvatochromie). Je leichter das Elektronensystem polarisierbar ist, desto grösser ist das Ausmass der Solvatochromie.

Vor allem die Möglichkeit, Dipolmomente im angeregten Zustand zu bestimmen [51 - 57], hat in neuerer Zeit zu anderen Vorstellungen über die Ursache der Solvatochromie geführt. Experimentelle und theoretische Ergebnisse haben gezeigt, dass die energetische Beeinflussung des Grund- und Anregungszustandes von dipolaren Farbstoffmolekülen durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen (Orientierungs- und Verschiebungspolarisation) mit dem Lösungsmittel zur Erzeugung der Solvatochromie ausreicht, ohne dass die Mesomerielage merklich geändert werden müsste.

LIPTAY [10 - 12][16][17] gelang es unter vereinfachenden Annahmen, eine quantitative Beziehung der Lösungsmittelabhängigkeit von Absorptionsbanden herzuleiten. Ausgangspunkt bildeten dabei die Untersuchungen über die Beeinflussung der Absorptionskurve eines Moleküls durch ein äusseres elektrisches Feld (Elektrochromie). Die dabei gewonnenen Beziehungen zwischen der Grösse der Feldstärke und der Bandenverschiebung konnten zur quantitativen Deutung der Solvatochromie herangezogen werden, denn jedes gelöste Molekül mit einem permanenten Dipolmoment bewirkt in jedem Lösungsmittel eine Polarisation der umgebenden Lösungsmittel-Moleküle, wodurch ein elektrisches Feld (sog. Reaktionsfeld) am Ort des gelösten Moleküls erzeugt wird. Dieses Reaktionsfeld wirkt auf das gelöste Molekül wie ein äusseres elektrisches Feld und hat die gleiche Richtung wie das Dipolmoment des gelösten Moleküls.

Das Reaktionsfeld ist umso stärker, je grösser das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls und der Lösungsmittelmoleküle und je niedriger die Temperatur (die Temperatur-

bewegung wirkt der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle entgegen). Die analogen Betrachtungen gelten unter Berücksichtigung des FRANCK-CONDON-Prinzips auch für den Anregungszustand. LIPTAY [10][11][15] hat für Moleküle, deren Dipolmoment μ_g (g : Grundzustand) zum Moment μ_a (a : Anregungszustand) praktisch parallel liegt, folgende Beziehung aufgestellt [Gleichung (8)]:

$$\tilde{\nu}^{Lös} = \tilde{\nu}^{o} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\left(1 - \frac{2}{a^3}\frac{n^2-1}{2n^2+1}\alpha_\mu\right)^{-1}\frac{1}{a^3hc}\left[(\mu_a-\mu_g)^2+2D\right] \quad (8)$$
$$- \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\left(1 - \frac{2}{a^3}\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\alpha_\mu\right)^{-1}\frac{a}{a^3hc}(\mu_a-\mu_g)\,\mu_g$$

$\tilde{\nu}^{Lös}$ und $\tilde{\nu}^{o}$ sind die Wellenzahlen des Absorptionsmaximums des Moleküls in der Lösung bzw. im gasförmigen Zustand; α_μ ist die Polarisierbarkeit des Moleküls in Richtung des Dipolmoments. Die Grösse D beschreibt die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption, verursacht durch Dispersionswechselwirkungen; a ist ein empirischer Parameter von der Grössenordnung des Molekülradius; ε ist die Dielektrizitätskonstante, n der auf Frequenz Null extrapolierte Brechungsindex des Lösungsmittels; h ist das PLANCKsche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit.

Obiger Gleichung liegen unter anderem folgende Vereinfachungen zugrunde: Annäherung des gelösten Farbstoffmoleküls durch eine Kugel mit dem Radius a, in deren Zentrum ein Punktdipol angeordnet ist; Vernachlässigung aller spezifischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkungen.

Der Dispersionsanteil ist für die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbande nur dann wesentlich, wenn die Elektronenanregung mit keiner oder nur einer geringen Dipolmomentänderung verbunden ist und führt stets zu einer schwachen Rotverschiebung mit wachsendem n. Eine starke Solvatochromie ist nur dann

zu erwarten, wenn das Dipolmoment im Grundzustand gross ist und eine starke Aenderung des Dipolmoments mit der Anregung verbunden ist. Eine Aenderung der Mesomerielage im gelösten Molekül ist immer zu erwarten, denn das Reaktionsfeld der Lösungsmittelmoleküle induziert im gelösten Farbstoff ein Dipolmoment, dessen Grösse von der Polarisierbarkeit α_μ abhängt. Dieser Beitrag zur Solvatochromie ist jedoch im allgemeinen klein gegenüber dem Effekt, der durch das permanente Dipolmoment und dessen Aenderung bei der Anregung verursacht wird.

Da es für polare Lösungsmittel keine Korrelation zwischen der Dielektrizitätskonstanten und dem Brechungsindex gibt, müssen zur allgemeinen Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit von Elektronenbanden mindestens zwei Lösungsmittel - Parameter verwendet werden. Bei Molekülen mit grösserem μ_g und $\Delta\mu$ ($\Delta\mu = \mu_a - \mu_g$) wird die durch die n-abhängigen Glieder verursachte Lösungsmittelabhängigkeit klein, so dass der Lösungsmitteleinfluss auf die Wellenzahl näherungsweise nur noch mit ε variiert.

1.7.2. Solvatochromie von 1

Für das 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betain 1 wird eine ausgeprägte negative Solvatochromie gefunden (vgl. Tabelle 5 und Abb. 10). Die langwelligste Absorptionsbande wird beim Uebergang von Wasser zu Benzol um 194 nm bathochrom verschoben. Besser ist es, den Solvatochromieumfang durch die Aenderung der molaren Uebergangsenergie E_T ("transition energy") anzugeben, denn erst dadurch kommt zum Ausdruck, wie empfindlich ein Farbstoff auf die Lösungsmitteleinflüsse reagiert.

$$E_T\ [\text{kcal / Mol}] = h \cdot c \cdot N_L \cdot \tilde{\nu} = 2{,}859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}\ [\text{cm}^{-1}]$$

Für 1 beträgt E_T beim Uebergang von Wasser zu Benzol 18,7 kcal / Mol. Auf der Grundlage des LIPTAY - Modells der Solvatochromie muss 1 im Grundzustand ein grosses Dipolmoment besitzen, das bei der optischen Anregung stark abnimmt. Dies ist

Tabelle 5: Absorptions- und E_T-Werte des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betains 1 in 20 verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel	λ_{max_1} (Solvat.-bande) [nm]	E_T [kcal / Mol]	λ_{max_2} (Zwischenbande) [nm]
H_2O	457	62,6	-
$HOCH_2CH_2OH$	480	59,6	389
CH_3OH	488	58,6	395
$C_6H_5CH_2OH$	502	56,9	392
$CH_3OCH_2CH_2OH$	505	56,6	390
CH_3CH_2OH	506	56,5	394
$CH_3CH_2CH_2OH$	513	55,7	395
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	515	55,5	395
$CH_3CHOHCH_3$	523	54,7	396
$(CH_3)_3COH$	539[a]	53,0	405
CH_3CN	558	51,2	414
CH_3SOCH_3	573	49,9	415
$HCON(CH_3)_2$	585	48,9	420
CH_3COCH_3	594	48,1	430
CH_2Cl_2	596	48,0	425
$CHCl_3$	604	47,3	435
$CH_3COOC_2H_5$	626	45,7	440
$(CH_2)_4O$	637	44,9	450
1,4-Dioxan	644	44,4	450
C_6H_6	651	43,9	450
	$\Delta\lambda$ = 194	ΔE_T = 18,7	$\Delta\lambda$ = 61

a) bei 30°C gemessen

auch mit der postulierten Struktur von 1 vereinbar. So kann mit den üblichen Strichformeln keine apolare Grenzformel konstruiert werden. Die Konstitution von 1 steht auch in Analogie zu den stark negativ solvatochromen Pyridinium-N-phenol-betainen [5][8], deren Diphenylderivat 17 (s. S. 44) im Grundzustand ein Dipolmoment von rund 14 Debye (in 1,4-Dioxan) besitzt, das bei der Anregung auf ca. 6 Debye absinkt, was einer intramolekularen Ladungsüberführung vom Phenolatrest zum Pyridiniumring entspricht. Die langwellige Solvatochromiebande kann demnach auch als intramolekulare Charge-Transfer-Bande (CT - Bande) bezeichnet werden.

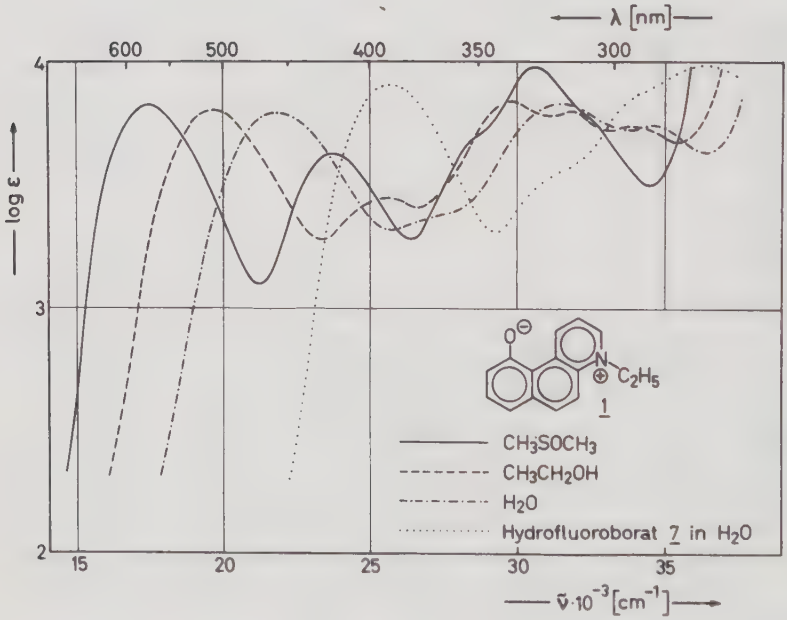


Abb. 10 : UV-VIS-Spektren des Betains 1 in Dimethylsulfoxid, Aethanol und Wasser sowie des entsprechenden Hydrofluoroborats 7 in Wasser

Quantitative UV-VIS-Spektren konnten lediglich in polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden, da das hygroskopische Betain 1 als Einwaageform ungeeignet ist und deshalb aus einer Lösung seiner konjugaten Säure 7 mit Base in Freiheit gesetzt werden muss (vgl. Abschnitt 2.11.). Die Spektren von 1 (Abb. 10) in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen neben der langwelligen und stark lösungsmittelabhängigen CT-Bande eine darauffolgende, ebenfalls lösungsmittelabhängige Zwischenbande. Sie wird beim Uebergang von Methanol zu Benzol um rund 60 nm bathochrom verschoben und erscheint in Wasser lediglich als schwache Schulter in der kurzwelligen Hauptbande. Analoge lösungsmittelabhängige Zwischenbanden beobachteten DIMROTH et al. [5][8] auch bei einigen Pyridinium-N-phenol-betainen. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wurde für 1 in Wasser geprüft und ist im Konzentrationsbereich von $10^{-3} - 10^{-5}$ M erfüllt.

Bei Molekülen mit grösserem Dipolmoment im Grundzustand und grösserer Momentänderung bei der optischen Anregung können in der LIPTAY-Gleichung (8) die n-abhängigen Glieder vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 1.7.1.). Zudem wird beim Betain 1 der Einfluss der Polarisierbarkeit und Dispersionswechselwirkungen klein sein ($\alpha_\mu = 0$; $D = 0$), so dass sich Gleichung (8) zu Gleichung (9) reduzieren lässt [10][11][12], sofern für $\tilde{\nu}$ der Ausdruck $E_T / h \cdot c \cdot N_L$ eingesetzt wird.

$$(9) \qquad E_T^{Lös} = E_T^{o} - \frac{2 \cdot N_L}{a^3} (\mu_a - \mu_g)\, \mu_g \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

Wird in einem Diagramm die molare Uebergangsenergie $E_T^{Lös}$ für verschiedene Lösungsmittel gegen $\varepsilon - 1 / 2\varepsilon + 1$ aufgetragen, so sollte nach Gleichung (9) eine Gerade entstehen. In Abb. 11 ist das Diagramm für das Betain 1 wiedergegeben. Das Abweichen von der Linearität ist nicht überraschend, wenn man an alle Vereinfachungen denkt, die der Gleichung (9) zugrunde liegen. So werden im LIPTAY-Modell alle Moleküle durch Punktdipole approximiert, wodurch sterische Faktoren unberücksichtigt bleiben. Die Struktur von 1 lässt erwarten, dass protische Lö-

sungsmittel mit dem Phenolat-Sauerstoff H-Brücken bilden, eine Wechselwirkung, die in Gleichung (8) nicht berücksichtigt ist.

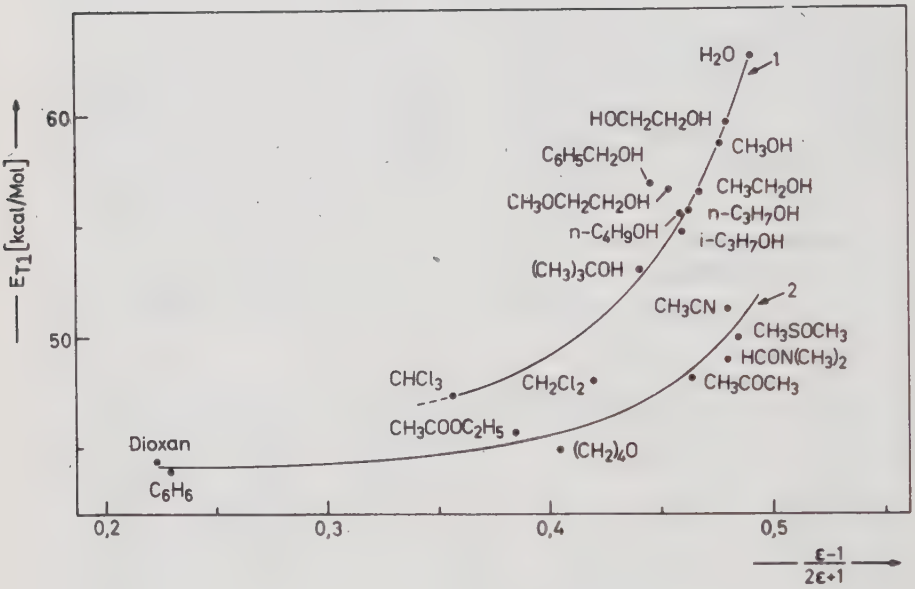


Abb. 11 : Uebergangsenergie $E_{T\,1}$ in Abhängigkeit von $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$ für verschiedene Lösungsmittel

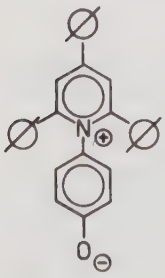
Dies kommt in Abb. 11 sehr deutlich zum Ausdruck, indem zwei Gruppen von Lösungsmitteln zu erkennen sind: 1) die H-Brücken-bildenden; 2) alle übrigen Lösungsmittel. Mit zunehmender H-Brückenstärke ($CHCl_3 \longrightarrow H_2O$) wächst auch die Stabilisierung des stark polaren Grundzustandes von 1 gegenüber dem weniger polaren Anregungszustand und damit die Uebergangsenergie E_T, so dass die Abweichung von der Linearität beim Uebergang von $CHCl_3$ zu H_2O immer stärker wird (Kurve 1 in Abb. 11). Da die Messpunkte für t-Butanol und i-Propanol ebenfalls auf der Kurve 1 liegen, ist die Ausbildung von H-Brücken mit dem Betain 1 ste-

risch nicht behindert. Im analogen Diagramm des "Di-phenyl-betains" 17 liegen die Messpunkte der beiden Alkohole zwischen den entsprechenden Kurven 1 und 2, was darauf hindeutet, dass bei 17 die H-Brückenbindung sterisch behindert ist [5]. Dass Chloroform ebenfalls zu den H-Brücken-bildenden Lösungsmitteln zählt, wurde schon mehrfach beobachtet [58]. Analog lässt sich die Zwischenstellung des weniger protischen Methylenchlorids deuten [58]. Das Abweichen von 2-Methoxy-äthanol von der Kurve 2 ist folgendermassen zu verstehen: In der reinen Flüssigkeit bildet die OH-Gruppe in 2-Methoxy-äthanol eine intramolekulare H-Brücke mit dem Aether-Sauerstoff aus (5-Ring) [58]. Beim Lösen von 1 wird dieser Ring in den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unter Ausbildung einer intermolekularen H-Brücke zum Phenolat-Sauerstoff von 1 aufgehoben. Die makroskopisch bestimmte Dielektrizitätskonstante charakterisiert demnach nicht jene Lösungsmittelmoleküle, die mit 1 in energetische Wechselwirkung treten und kann demnach nicht mit der entsprechenden Uebergangsenergie von 1 in Zusammenhang stehen. Die Gruppe der aprotischen Lösungsmittel weicht erwartungsgemäss weniger stark von der Linearität ab (Kurve 2 in Abb. 11), wobei die Ursache des Abweichens in der Vernachlässigung der Polarisierbarkeit α_μ und des Brechungsindex der Lösungsmittel liegen wird.

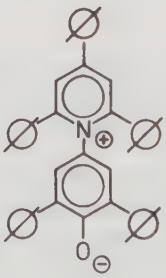
Es ist also möglich, aus dem solvatochromen Verhalten eines Farbstoffs Aussagen über Lösungsmitteleigenschaften zu machen. Dabei werden jene Eigenschaften des Lösungsmittels erfasst, die Anlass zu energetischen Wechselwirkungen mit dem gelösten Farbstoff geben. Die Summe dieser Lösungsmitteleigenschaften wird unter dem Begriff "Polarität" des Lösungsmittels zusammengefasst [6][7]. Als zwischenmolekulare Kräfte sind COULOMB-, Richt-, Induktions-, Dispersions-, Ladungsüberführungs- und H-Brückenbindungskräfte zu berücksichtigen [1][6]. Wie die Erfahrung gezeigt hat (vgl. auch Abb. 11), sind die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex als Mass für die Lösungsmittelpolarität ungenügend. Es war daher naheliegend, solvatochrome Farbstoffe als Indikatoren der Polarität von Lösungsmitteln zu verwenden. Der erste

Vorschlag stammte von BROOKER et al. [2][59], aber erst KOSOWER [3][4] stellte eine umfassende Lösungsmittelskala auf. Die bisher grösste Lösungsmittel - Polaritätsreihe stammt von DIMROTH et al. [5][7][8]. Als Testfarbstoff diente im letzteren Fall das Betain 17, und als Polaritäts-Parameter wurden die molaren Uebergangsenergien E_T gewählt.

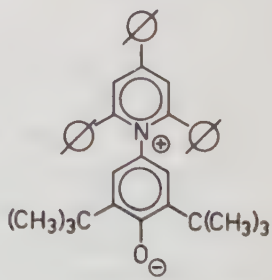
Eine universell gültige Polaritätsreihe der Lösungsmittel, wie sie von den genannten Autoren dargeboten wird, gibt es jedoch nicht, denn das solvatochrome Verhalten eines Farbstoffs hängt nicht nur von den Eigenschaften der Lösungsmittel ab, sondern in gleichem Masse auch von jenen des gelösten Farbstoffs. Die Individualität der Farbstoffe bezüglich der Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln kommt sehr deutlich zum Ausdruck, wenn man für eine Reihe von Lösungsmitteln die E_T - Werte zweier solvatochromer Farbstoffe in einem Diagramm einander gegenüberstellt. Bei gleichem Verhalten der beiden Farbstoffe gegenüber den Lösungsmitteleinflüssen sollten alle Lösungsmittel auf einer Geraden liegen. In den Abbildungen 12 bis 14 sind die E_T - Werte der Pyridinium-N-phenol-betaine 16, 17 und 18 [5][7] gegen die entsprechenden Werte des Betains 1 für eine Serie von Lösungsmitteln aufgetragen.



16



17



18

Ø = C_6H_5-

Im Hinblick auf 16 synthetisierten DIMROTH et al. [5] die Betaine 17 und 18 mit der Absicht, durch Einführung raumerfül-

lender und hydrophober Gruppen die Bildung von H-Brücken einzuschränken.

Die Diskussion von Abbildung 11 hat ergeben, dass das Betain 1 sehr empfindlich auf H-Brücken-Wechselwirkungen reagiert und dass innerhalb der untersuchten Alkohole keine sterische Behinderung der H-Brücken-Bildung auftritt. Dasselbe sollte auf Grund seiner Struktur auch für 16 zutreffen. In Abbildung 12 sind die $E_{T\,16}$ - gegen die $E_{T\,1}$ -Werte für acht Alkohole aufgetragen. Weitere $E_{T\,16}$ -Werte wurden nicht bestimmt [5].

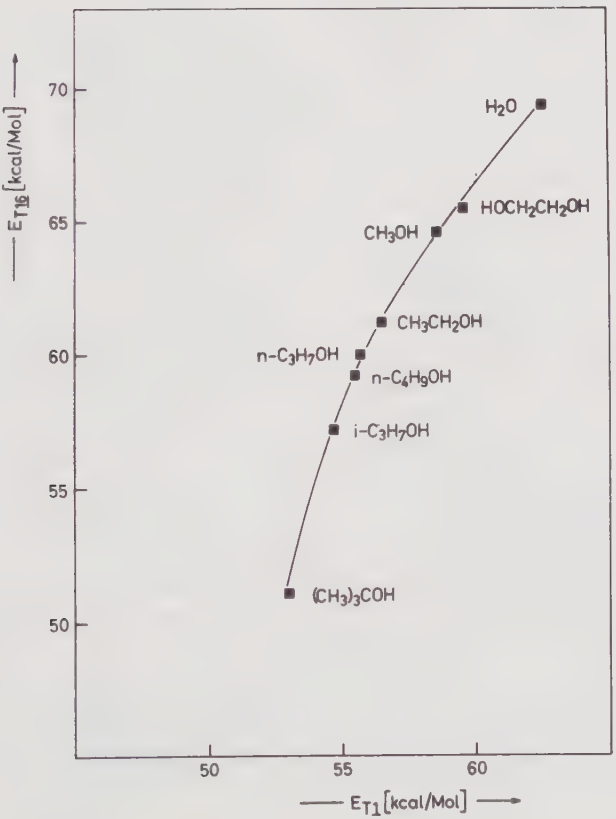


Abb. 12 : Graphischer Vergleich der Uebergangsenergien der Betaine 16 und 1 für verschiedene Alkohole bei 25°C

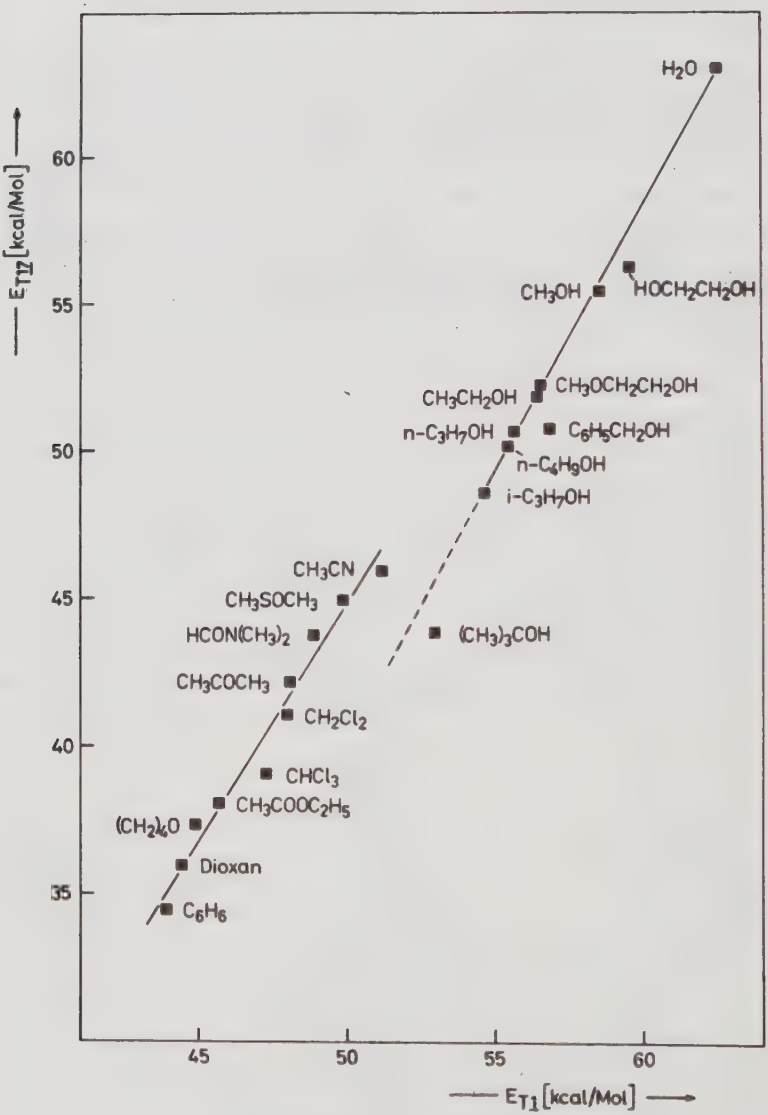


Abb. 13 : Graphischer Vergleich der Uebergangsenergien der Betaine 17 und 1 für verschiedene Lösungsmittel bei 25°C

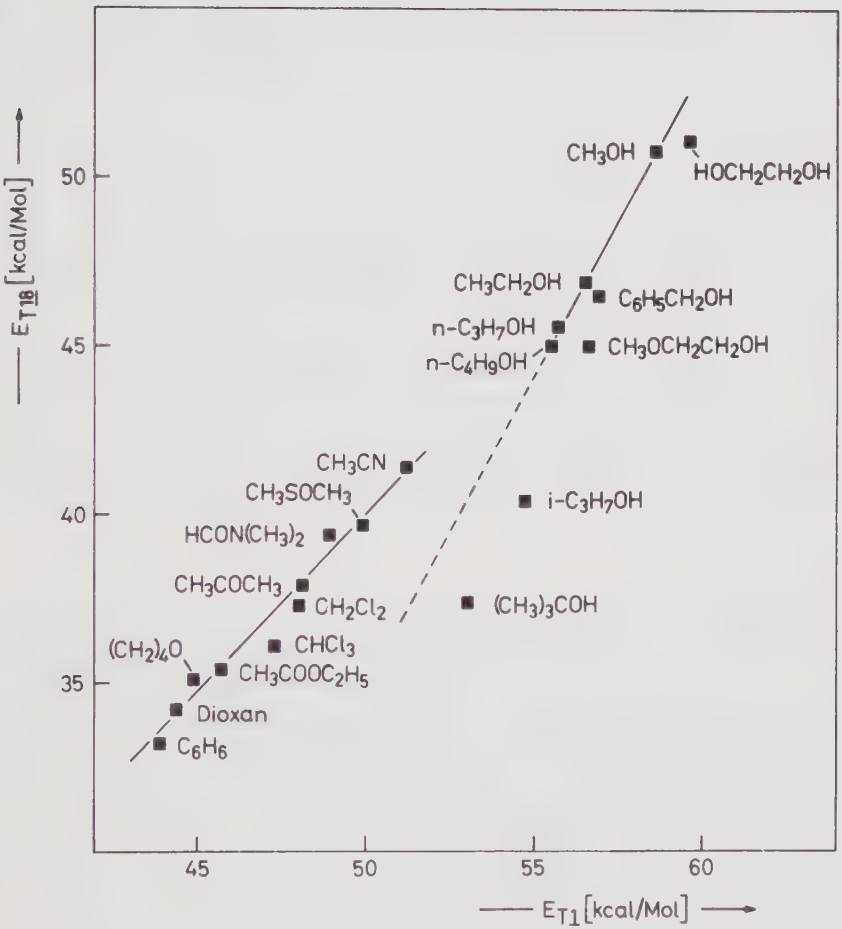


Abb. 14 : Graphischer Vergleich der Uebergangsenergien der Betaine 18 und 1 für verschiedene Lösungsmittel bei 25°C

Aus der guten Korrelation kann geschlossen werden, dass sich die beiden Betaine innerhalb der untersuchten Alkohole analog verhalten. Eine Kurve wie in Abbildung 12 wurde auch beim Vergleich der $E_{T\,16}$-Werte mit den Z-Werten von KOSOWER [3] beobachtet [5].

Die Abbildungen 13 und 14 sollen vergleichend betrachtet werden. In beiden Diagrammen ist lediglich noch für einzelne Gruppen von Lösungsmitteln eine Korrelation der E_T-Werte zu beobachten. Die Individualität der Betaine kommt hier besonders deutlich zum Ausdruck. Bezüglich der $E_{T\,1}$-Werte lassen sich die Lösungsmittel in zwei Gruppen einteilen: 1) hydroxylhaltige Lösungsmittel ($E_{T\,1} > 52$ kcal / Mol); 2) übrige Lösungsmittel ($E_{T\,1} < 52$ kcal / Mol). Die Gruppe der Alkohole ist in Abbildung 14 deutlicher von den übrigen Lösungsmitteln abgesetzt als in Abbildung 13, was darauf hindeutet, dass die H-Brücken-Wechselwirkung bei 18 schwächer ist als bei 17.

1) Alkohole :

In beiden Diagrammen ist eine lineare Korrelation erkennbar, wobei jene Alkohole auf der Geraden liegen, deren H-Brücken-Wechselwirkung nicht gestört ist. Das Abweichen der übrigen Alkohole von der Korrelationsgeraden kann mit Ausnahme des Benzylalkohols und Aethylenglykol-monomethyläthers auf die räumliche Behinderung der H-Brücken-Wechselwirkung zurückgeführt werden, wobei die sterischen Effekte beim "Di-tert.-butyl-betain" 18 (Abb. 14) stärker hervortreten als beim "Di-phenyl-betain" 17 (Abb. 13), da die tert.-Butylgruppen den Phenolatsauerstoff besser abschirmen als die Phenylgruppen.

Aethylenglykol-monomethyläther ist in der reinen Flüssigkeit über eine intramolekulare H-Brücke zu einem Fünfring verknüpft [58], der sich bei Anwesenheit eines H-Brücken-Acceptors unter Ausbildung einer intermolekularen H-Brücke öffnet, vorausgesetzt, dass diese Umbildung mit einem Energiegewinn gekoppelt ist. Beim Betain 18 scheint im Gegensatz zu 1 und 17 die H-Brücken-Wechselwirkungsenergie nicht auszureichen, um den Ring zu öffnen, was zu einer Verminderung der Uebergangsenergie relativ zu den H-verbrückten Alkoholen und damit zur Abweichung von der Korrelationsgeraden führt.

Aethylenglykol ist über die eine der beiden Hydroxygruppen analog dem Monomethyläther zu einem Fünfring verbrückt [58]. Der noch frei bleibende acide Wasserstoff bildet mit dem Phenolat-Sauerstoff der Betaine eine H-Brücke aus. Bei 17 und 18 ist die Bindung jedoch geschwächt, da sich die voluminösen o,o'-Substituenten und das als Fünfring vorliegende Lösungsmittelmolekül sterisch behindern.

Wären lediglich sterische Faktoren bei der H-Brücken-Bildung die Ursache für die Sonderstellung des Benzylalkohols, so müsste die Abweichung von der Korrelationsgeraden bei 18 (Abb. 14) grösser sein als bei 17 (Abb. 13), da im Betain 18 der Phenolat-Sauerstoff besser abgeschirmt ist als im Betain 17.

2) Uebrige Lösungsmittel :

Ebenso lassen sich bei den dipolar-aprotischen Lösungsmitteln und Benzol die E_T-Werte linear korrelieren; Ursache der grösseren Streuung könnten sterische Effekte beim Aufbau des Reaktionsfeldes sein.

Die Sonderstellung von Chloroform ist auf seine protischen Eigenschaften zurückzuführen [58].

DIMROTH et al. [5][7][8] stellten auf der Grundlage der Solvatochromie des Betains 17 eine empirische Lösungsmittel-Polaritätsreihe auf, indem sie die Lösungsmittel nach fallenden $E_{T\,17}$-Werten anordneten. Das Diphenylderivat 17 wurde als Standard-Farbstoff gewählt, weil auf Grund seiner Struktur zu erwarten war, dass es alle möglichen Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln zu registrieren vermag. Die genannten Autoren wiesen daraufhin, dass sich der Anwendungsbereich dieser empirischen Parameter streng genommen nur auf strukturell analoge Fälle erstrecken sollte, da nur dann der Anteil der verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Substrat der gleiche ist wie bei der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Standard-Farbstoff.

Die Relativität des Polaritätsbegriffs kommt in Abbildung 13 sehr deutlich zum Ausdruck. Werden die $E_{T\,1}$-Werte als Parameter

gewählt, so entsteht eine andere Polaritätsreihe als bei der Wahl von 17 als Standard-Farbstoff, wobei sich der Unterschied weniger in der Reihenfolge als in den Differenzen der E_T - Werte einzelner Lösungsmittel äussert. So ist zum Beispiel der Polaritätsunterschied zwischen Aceton und Methylenchlorid bei 17 um ein Vielfaches kleiner als bei 1 (vgl. Abb. 13). Am deutlichsten ist der Unterschied bei tert.-Butanol. In der Polaritätsreihe nach 17 erscheint der Alkohol unter den aprotisch - dipolaren Lösungsmitteln, während er in der Polaritätsreihe nach 1 zu den protischen Lösungsmitteln zu zählen ist.

Die Polarität des Lösungsmittels ist demnach ein relativer Begriff und kann nicht mit nur einem empirischen Parameter erfasst werden. Bei jedem solvatochromen Farbstoff sind die Anteile der verschiedenen Wechselwirkungen unterschiedlich gross. Somit hängt auch die Polarität des Lösungsmittels jeweils von dem als Testsubstanz gewählten Farbstoff ab. In der Praxis wäre es vorteilhafter, möglichst viele Polaritätsreihen von strukturell verschiedenen solvatochromen Farbstoffen zur Hand zu haben.

So kann die Polaritätsreihe nach 1 (vgl. Tabelle 5 ; S. 39) dort eingesetzt werden, wo die protischen Eigenschaften der Lösungsmittel von Interesse sind. Steht die Kenntnis der sterischen Faktoren bei der H-Brückenbindung im Vordergrund, so könnte die Polaritätsreihe mit dem "Di-tert.-butyl-betain" 18 [5] als Testfarbstoff verwendet werden.

1.7.3. Thermochromie von 1

Unter dem Begriff Thermochromie soll die temperaturabhängige und reversible Verschiebung einer Absorptionsbande verstanden werden, wobei die Absorptionskurven als ganze verschoben werden.

Die Thermochromie des 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinoliniumbetains 1 wurde in Dimethylformamid und n-Butanol untersucht. In beiden Lösungsmitteln zeigt das Betain 1 positive Thermochromie, d.h. die langwelligste Absorptionsbande verschiebt sich mit steigender Temperatur nach längeren Wellen. Bei einer Temperatursteigerung von 30° auf 110°C wird in Dimethylformamid das Absorptionsmaximum um 15 nm in n-Butanol um 23 nm bathochrom verschoben. Die Gestalt der Absorptionsbande ändert sich dabei nicht und es sind keine isosbestischen Punkte vorhanden.

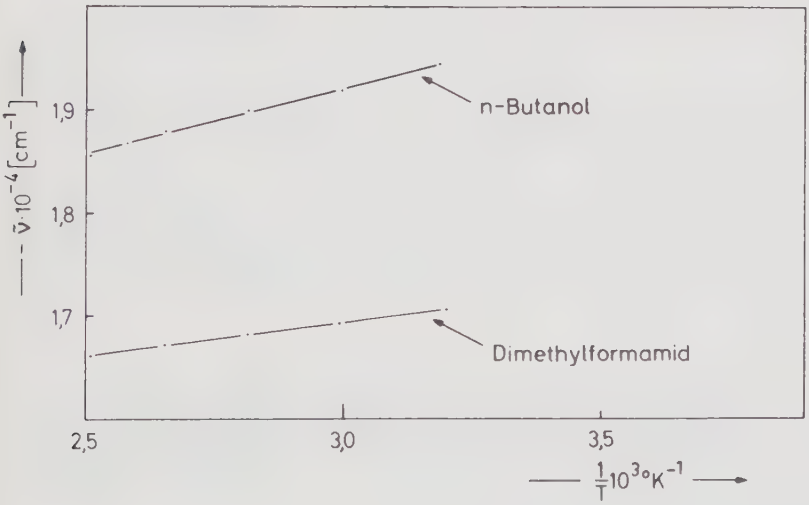


Abb. 15 : Thermochromie von 1 in n-Butanol und Dimethylformamid

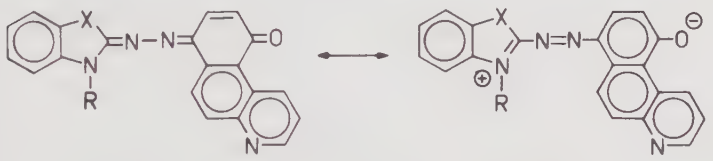
Die zu beobachtende Abnahme der Uebergangsenergie mit steigender Temperatur lässt sich auf der Grundlage des LIPTAY-Modells [10 - 12] und unter Berücksichtigung der H-Brücken-Wechselwirkung deuten. Im dipolar-aprotischen Dimethylformamid ist für die energetische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und 1 vorwiegend das Reaktionsfeld der umgebenden Lösungsmittelmoleküle verantwortlich. Aus der negativen Solvatochromie von 1 folgt, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Dipol von 1 und dem Reaktionsfeld im Grundzustand grösser ist als im Anregungszustand. Mit zunehmender Temperatur nimmt das Reaktionsfeld am Ort des gelösten Farbstoffs ab, da die steigende Temperaturbewegung der Lösungsmittelmoleküle der Orientierung im Dipolfeld des Farbstoffs entgegenwirkt. Dieser mit steigender Temperatur grösser werdende Destabilisierungseffekt ist im Grundzustand stärker als im Anregungszustand, weshalb die Uebergangsenergie mit steigender Temperatur abnimmt.

Die grössere Temperaturempfindlichkeit der Absorptionsbande (vgl. Abb. 15) in n-Butanol gegenüber Dimethylformamid ist auf den hohen Anteil der H-Brücken-Bindung an den zwischenmolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Die spezifische H-Brücken-Wechselwirkung nimmt mit steigender Temperaturbewegung der verbrückten Moleküle ab [58]. Da die Bindung im Grundzustand stärker ist als im Anregungszustand ($\mu_g > \mu_a$), ist auch die Destabilisierung infolge Temperaturbewegung im Grundzustand grösser als im Anregungszustand, so dass die Uebergangsenergie mit steigender Temperatur abnimmt.

Dieser temperaturabhängige H-Brücken-Effekt addiert sich zu jenem des Reaktionsfeldes, weshalb die Temperaturempfindlichkeit von 1 in n-Butanol grösser ist als in Dimethylformamid. Analoge Beobachtungen machten DIMROTH et al. [60] auch bei den Pyridinium-N-phenol-betainen.

1.8. Solvatochromie und Thermochromie der heterocyclischen Azofarbstoffe 2 und 3

Als Aza-Analoge von Merocyaninen werden Farbstoffe vom Typus 2 und 3 als Diaza-merocyanine klassifiziert [21]. Ihre π-Elektronenverteilung kann nach der VB-Methode durch eine Resonanz zwischen einer apolaren (2a / 3a) und einer zwitterionischen Grenzformel (2b / 3b) beschrieben werden.



2a/3a 2b/3b

2 : X = S ; R = CH_3

3 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

Für Farbstoffe mit Grenzformeln dieser Art von Ladungsverteilung ist Solvatochromie und Thermochromie zu erwarten, aus deren Richtung Rückschlüsse auf die Polarität der Farbstoffe im Grund- und Anregungszustand gezogen werden können (vgl. Abschnitte 1.7.1. und 1.7.3.).

Tabelle 6 gibt die langwelligsten Absorptionsmaxima von 2 und 3 und zum Vergleich jene des Betains 1 wieder. Die Lösungsmittel sind nach steigender Wellenzahl der Absorptionsmaxima von 2 geordnet.

Abbildung 16 zeigt die in Aethanol aufgenommenen UV-VIS-Spektren der Farbstoffe.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, besteht für die untersuchten

solvatochromen Farbstoffe im Bereich der protischen und stark dipolaren Lösungsmittel keine Uebereinstimmung in den nach steigenden Wellenzahlen geordneten Lösungsmittelreihen.

Tabelle 6 : Langwelligste Absorptionsmaxima der Farbstoffe 1, 2 und 3 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel	ε_{DK} (25°C)	2 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$	3 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$	1 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$
$C_6H_5CH_2OH$	13,1	19,12	17,86	19,92
H_2O / CH_3CH_2OH 1:1	——	19,19	17,99	20,79
CH_3SOCH_3	48,9	19,34	18,42	17,45
$HCON(CH_3)_2$	36,7	19,60	18,59	17,09
CH_3CH_2OH	24,3	19,65	18,52	19,76
CH_2Cl_2	8,9	19,96	18,96	16,78
CH_3COCH_3	20,7	20,00	18,59	16,84
$CHCl_3$	4,7	20,08	19,08	16,57
C_6H_6	2,3	20,33	19,38	15,36
C_6H_{14}	2,0	21,14	20,08	unlöslich

Aehnliche Beobachtungen machten auch HÜNIG und HERRMANN [61] bei analogen Diaza-merocyaninen. Ebenso ist eine Aufteilung der Lösungsmittel in H-Brücken-bildende und aprotische Lösungsmittel, wie sie BAYLISS und McRAE [62] sowie HÜNIG und ROSENTHAL [63]

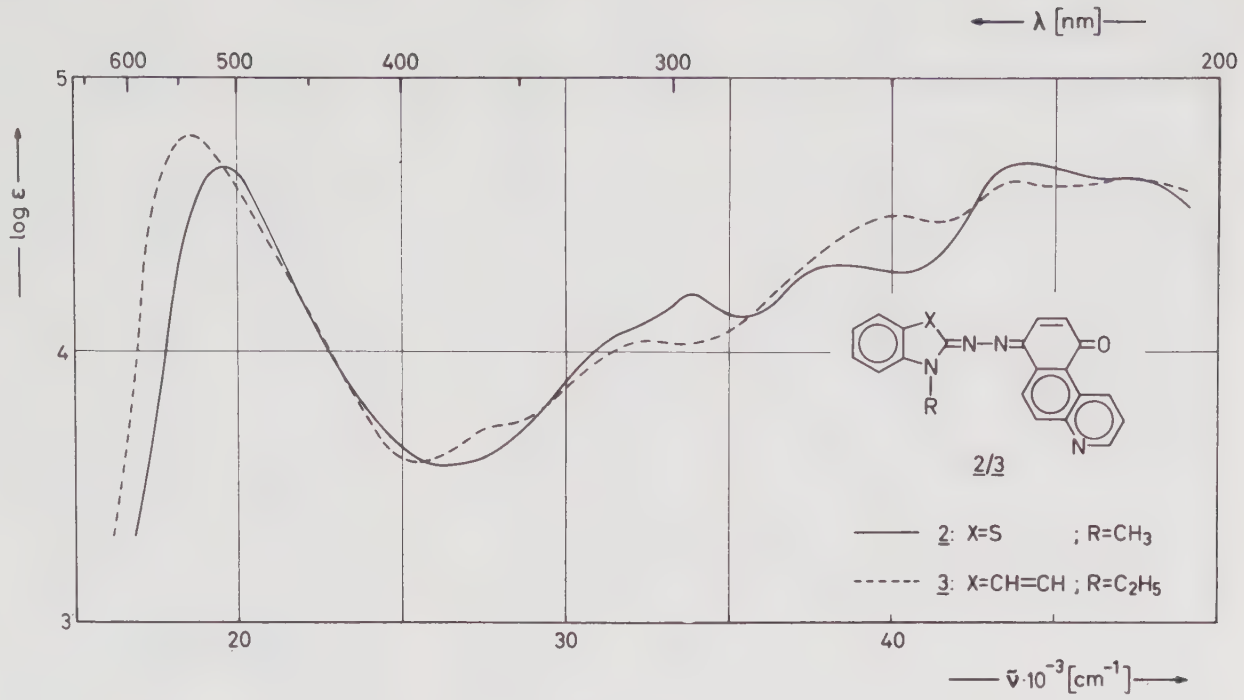


Abb. 16 : UV-VIS-Spektren der Farbstoffe 2 und 3 in Aethanol

auf Grund der Solvatochromie von Merocyaninen beobachteten, bei den Farbstoffen 2 und 3 nicht möglich. Die H-Brücken-Wechselwirkung spielt bei den vorliegenden Diaza-merocyaninen offensichtlich nicht jene dominierende Rolle wie beispielsweise beim Betain 1. Die starke Wirkung des Benzylalkohols ist deshalb kaum nur auf H-Brückenbildung zurückzuführen, sondern muss ihre Ursache in einem zusätzlichen Effekt des Benzolkerns haben [64].

Die unterschiedlichen Lösungsmittelreihen für die Verbindungen 1, 2 und 3 verdeutlichen einmal mehr die Individualität der Farbstoffe bezüglich der Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln und damit auch die Relativität des auf der Solvatochromie von Farbstoffen basierenden Polaritätsbegriffs [65] (vgl. Abschnitt 1.7.2.). Da die Polarität eines Lösungsmittels demnach keine eindeutige Grösse darstellt, ist auch der Begriff der Solvatochromierichtung streng genommen nicht definiert. Wie Tabelle 6 zeigt, sind die Verhältnisse noch einigermassen übersichtlich im Bereich der aprotischen Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante. Die Angabe der Solvatochromierichtung und die darauf beruhenden Rückschlüsse auf die Polarität einer Verbindung im Grund- und Anregungszustand sollten sich deshalb auf aprotische Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante beschränken [15].

Die Diaza-merocyanine 2 und 3 sind demnach positiv solvatochrome Verbindungen. Mit der optischen Anregung in der langwelligsten Absorptionsbande muss eine Zunahme des Dipolmoments gekoppelt sein. LIPTAY et al. [12][16] konnten dies durch Dipolmomentmessungen an analogen Diaza-merocyaninen bestätigen.

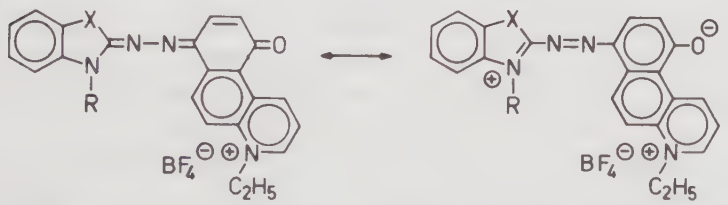
In allen untersuchten Lösungsmitteln absorbiert Farbstoff 3 langwelliger als 2. Diese Beobachtung lässt sich nach FOERSTER [48] und anderen Autoren [28][31][66 - 68] folgendermassen deuten: Bei beiden Farbstoffen ist auf Grund ihrer positiven Solvatochromie bei der Beschreibung der π-Elektronenverteilung im Grundzustand den apolaren Grenzformeln 2a / 3a mehr Gewicht beizumessen als den zwitterionischen Grenzformeln. In Farbstoff 3

bedingt der stärker basische Heterocyclus Chinolin verglichen mit Benzthiazol in 2 eine grössere Polarisierung des π-Elektronensystems, d.h. bei der Beschreibung der Elektronenverteilung ist in 3 der Anteil der zwitterionischen Grenzformel 3a grösser als bei 2. Farbstoff 3 liegt demnach näher beim Zustand höchster Resonanz und absorbiert deshalb langwelliger.

Die Thermochromie wurde lediglich für das Diaza-merocyanin 2 in Aethanol / Methanol 4:1 ermittelt. Bei der Temperaturerniedrigung von +27°C auf -60°C verschiebt sich das langwelligste Absorptionsmaximum von 508 nach 513 nm. Farbstoff 2 ist demnach entsprechend der Erwartung negativ thermochrom [60] (vgl. Abschnitt 1.7.3.). Die Absorptionsbande verschiebt sich dabei als ganze, und es ist keine Aenderung der Bandenstruktur zu beobachten.

1.9. Solvatochromieumkehr der Farbsalze 4 und 5 ?

Konnten zur Interpretation der Solvatochromie der Farbstoffe 1, 2 und 3 analoge Beispiele aus der Literatur herangezogen werden, so sind im Falle der Farbsalze 4 und 5 keine entsprechenden Untersuchungen beschrieben.



4a/5a 4b/5b

4 : X = S ; R = CH_3

5 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

Ein zu 4 analoges Farbsalz stellte GRIGAT [31] durch oxydative Kupplung von 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon mit 1-Methyl-8-hydroxychinolinium-jodid her, ohne jedoch die Lösungsmittelabhängigkeit des UV-VIS-Spektrums zu untersuchen.

Um einen Eingang in die Interpretation der Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande zu finden, ist es notwendig, die Polarisationsrichtung der Absorptionsbande zu kennen. In Ermangelung eines Polarisationsspektrums der Farbsalze soll versucht werden, auf anderem Wege die ungefähre Polarisationsrichtung des Uebergangs herauszufinden.

Tabelle 7: Langwelligste Absorptionsmaxima der Farbstoffe 1, 4 und 5 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

Lösungsmittel	ε_{DK} (25°C)	4 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$	5 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$	1 $\tilde{\nu}\cdot10^{-3}[cm^{-1}]$
H_2O	78,5	19,65	18,52	21,88
CH_3COCH_3	20,7	18,69	17,69	16,84
CH_3CH_2OH	24,3	18,52	17,39	19,76
$HCON(CH_3)_2$	36,7	18,48	17,48	17,09
CH_3SOCH_3	48,9	18,45	17,36	17,45
$CHCl_3$	4,7	18,35	17,33	16,57
H_2O / CH_3CH_2OH 1:1	——	18,18	17,18	20,79
CH_2Cl_2	8,9	18,02	17,15	16,78
$C_6H_5CH_2OH$	13,1	17,79	16,84	19,92

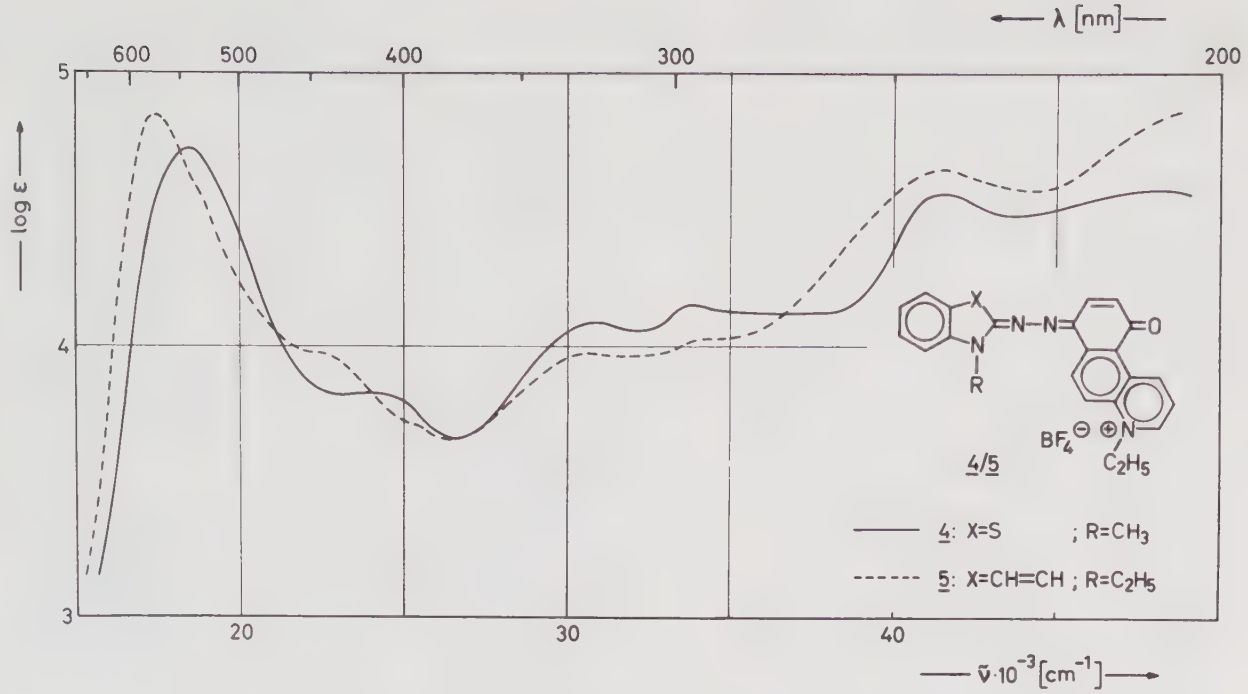


Abb. 17 : UV-VIS-Spektren der Farbsalze 4 und 5 in Aethanol
(Konzentration: $2 \cdot 10^{-5}$ M)

Die langwelligsten Absorptionsbanden von 4 und 5 (vgl. Tabelle 7) sind gegenüber den Banden der entsprechenden Diaza-merocyanine 2 und 3 (vgl. Tabelle 6) in allen untersuchten Lösungsmitteln bathochrom verschoben. Zudem absorbiert 5 durchwegs langwelliger als 4. Diese experimentellen Befunde lassen sich unter der Annahme deuten, dass das für die Lichtabsorption verantwortliche π-Elektronensystem der Farbsalze dasselbe ist wie in den Diaza-merocyaninen. Wie die Grenzformeln 4b / 5b andeuten, wäre auch eine analoge optische Anregung wie im Betain 1 denkbar. Dagegen sprechen einerseits die grossen molaren Extinktionskoeffizienten der langwelligsten Absorptionsbanden von 4 und 5 (vgl. Abb. 17), wie sie beim Betain 1 in keinem Lösungsmittel beobachtet werden (vgl. Abb. 10, S. 40) und andererseits die nun folgende Deutung der Lage der langwelligsten Absorptionsbanden der Farbsalze.

Mit Hilfe des für intramolekular-ionoide Verbindungen entwickelten Energieniveauschemas [48][49], das in Abbildung 18 in anderer Form dargestellt ist, soll der Einfluss der positiven Ladung auf das lichtabsorbierende π-Elektronensystem diskutiert werden. Die Ladung ist vorwiegend im N-enthaltenden Ring des Benzo[f]-chinolinteils der Farbsalze lokalisiert, wie der Vergleich der NMR-Daten der Farbsalze mit jenen des Quartärsalzes 7 zeigt (vgl. Tabelle 4, S. 33). Das für die langwelligste Absorption verantwortliche π-Elektronensystem wird durch die positive Ladung im Sinne einer stärkeren Beteiligung der zwitterionischen Grenzformeln 4b / 5b verzerrt, was nach Abbildung 18 zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande führen muss. Eine Polarisierung über den Zustand c hinaus ist auszuschliessen, da 5 kürzerwellig absorbieren müsste als 4 (Fall 4', 5' in Abb. 18). Es wäre auch denkbar, dass lediglich 5 über c hinaus polarisiert ist (Fall 5"). Diese Möglichkeit kann jedoch auf Grund der analogen Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbanden von 4 und 5 ausgeschlossen werden. Die relative Stellung der Farbstoffe 3 und 4 im Energiediagramm ist gemäss den spektralen Daten der Tabelle 7 nicht eindeutig.

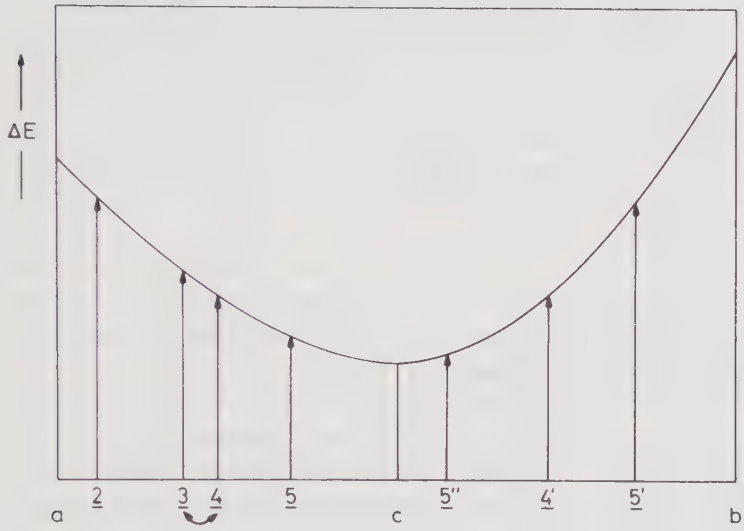


Abb. 18 : Anregungsenergie ΔE in Abhängigkeit vom Mesomerie-Schwerpunkt für alle möglichen mesomeren Systeme zwischen den beiden Grenzzuständen a (apolar) und b (zwitterionisch) - (Die Anregungsenergien für a und b sind willkürlich gewählt)

Analog interpretierte GRIGAT [31] die UV-VIS-Spektren der heterocyclischen Azofarbstoffe mit 8-Hydroxychinolin als phenolische Komponente. Er verglich die Lage der langwelligsten Absorptionsmaxima der neutralen Diaza-merocyanine mit den einfach protonierten Farbsalzen.

Die Form der Absorptionsbanden von 4 und 5 bleibt in den meisten Lösungsmitteln erhalten. Lediglich in Wasser ist bei beiden Farbstoffen auf der langwelligen Seite der Bande eine Schulter zu beobachten und in Benzylalkohol und Chloroform tritt die bei 5 in allen Lösungsmitteln auftretende Schulter deutlicher hervor.

Ordnet man für die vorliegenden Farbstoffe die Lösungsmittel nach fallender oder steigender Wellenzahl des langwelligsten Absorptionsmaximums, so ist zwischen den Lösungsmittelreihen für die Farbsalze und jenen für die Verbindungen 1 bis 3 keine Parallelität in der Reihenfolge erkennbar (vgl. Tabellen 6 und 7). Die positive Ladung in den Farbsalzen 4 und 5 beeinflusst offenbar in starkem Masse die Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden.

Im Folgenden sollen all jene bandenverschiebenden Effekte diskutiert werden, die als mögliche Ursache der Solvatochromie der Farbstoffe 4 und 5 in Betracht zu ziehen sind.

In welcher Art und Weise wird die Lage der langwelligsten Absorptionsbande durch die unterschiedliche Solvatation durch Lösungsmittel beeinflusst ? Das in 4 und 5 enthaltene Diaza-merocyaninsystem sollte sich wie ein positiv solvatochromer Farbstoff verhalten, d.h. mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels müsste sich die Absorptionsbande langwellig verschieben. Gerade umgekehrt sollte sich die zunehmende Solvatation der positiven Ladung auf die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums auswirken, denn je besser die Abschirmung der Ladung durch das Lösungsmittel desto kleiner ist ihre Wirkung auf das lichtabsorbierende π-Elektronensystem, was eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zur Folge haben müsste (vgl. Abbildung 18). Die eigentümliche Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Farbsalze (vgl. Tabelle 7) wäre die Folge der Ueberlagerung dieser beiden gegenläufigen Effekte.

In Tabelle 7 fällt in den Lösungsmittelreihen der Farbsalze insbesondere die Stellung von Wasser / Aethanol 1:1 auf. Die langwelligste Absorptionsbande liegt nicht wie beim Betain 1 (vgl. Tabelle 7) zwischen den Banden der Farbstoffe in den reinen Lösungsmitteln. Bei gradueller Aenderung des Mischungsverhältnisses von Wasser und Aethanol durchläuft die optische Anregungsenergie offenbar ein Minimum. Dieses eigenartige Verhalten der Farbsalze 4 und 5 ist nicht nur auf das Lösungsmittelgemisch Wasser / Aethanol

beschränkt. Wie die ausführlicheren Untersuchungen in Aethanol / Chloroform - Gemischen zeigen, ist auch hier ein analoger Effekt zu beobachten (vgl. Abbildungen 19 - 22).

Beim Vergleich der Abbildungen 19 und 20 fällt folgendes auf:

1) Bei beiden Farbstoffen durchläuft die optische Anregungsenergie ein Minimum.

2) Das Energieminimum wird bei beiden Verbindungen (innerhalb der Fehlergrenze) bei gleichem Mischungsverhältnis der Lösungsmittel erreicht (Molenbruch von Chloroform beim Umkehrpunkt: ca. 0,55). Es ist zu bedenken, dass der Molenbruch in der näheren Umgebung (Solvathülle) der gelösten Farbsalze infolge selektiver Solvatation [1] ein anderer sein kann als aus dem Mischungsverhältnis hervorgeht.

3) Das Farbsalz 4 mit Benzthiazol als Heterocyclus reagiert empfindlicher auf die Aenderung der Lösungsmittelzusammensetzung als das Farbsalz 5 mit Chinolin als Heterocyclus.

Phänomenologisch handelt es sich um Solvatochromieumkehr, denn bei gradueller Steigerung der Polarität des Mediums tritt eine Umkehr der Verschiebungsrichtung des langwelligsten Absorptionsmaximums resp. des molaren Extinktionskoeffizienten auf (vgl. Abbildungen 21 und 22).

Ueber das Phänomen der Solvatochromieumkehr entbrannte eine rege Diskussion. Anfänglich war es unbestritten, dass es Farbstoffe geben musste, deren Mesomerie - Schwerpunkt durch steigende oder fallende Polarität des Mediums über den Zustand grösster Resonanz hinaus verschoben wird, was eine Umkehr der Solvatochromierichtung zur Folge haben müsste. BROOKER et al. [2] beobachteten bei einer Reihe von Merocyaninen in Pyridin (α-Picolin) / Wasser - Gemischen erstmals eine Umkehr der Solvatochromierichtung bei gradueller Veränderung des Mischungsverhältnisses der beiden Lösungsmittel. Nach BROOKER entspricht dabei der Umkehrpunkt (Mischungsverhältnis mit maximalem Extinktionskoeffizienten) dem Zustand gleicher Be-

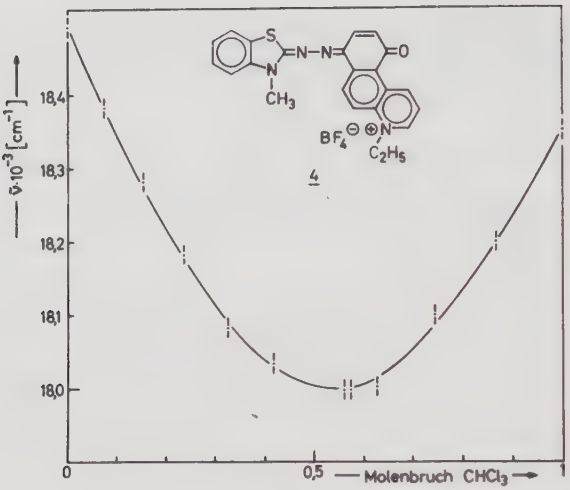


Abb. 19 : Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von 4 von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches Chloroform / Aethanol bei 25°C

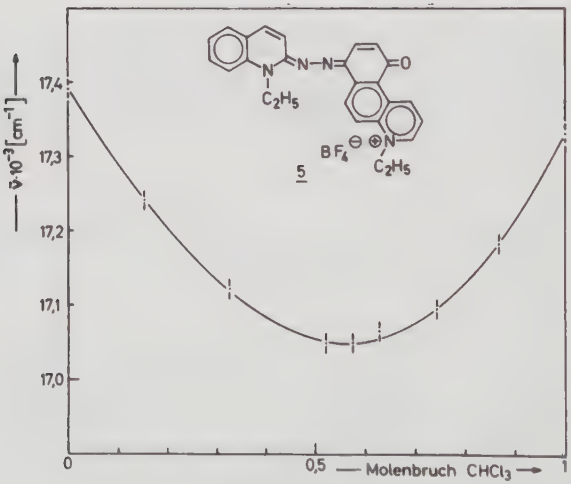


Abb. 20 : Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von 5 von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches Chloroform / Aethanol bei 25°C

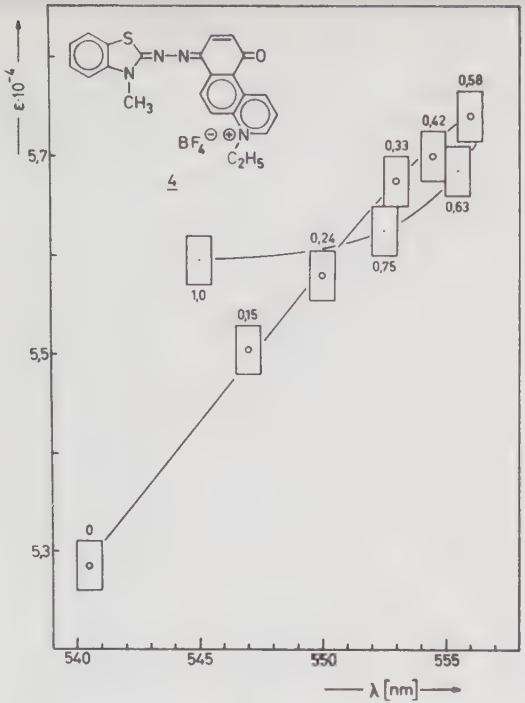


Abb. 21 :

Abhängigkeit der molaren Extinktion (ε_{max}) von der Wellenlänge (λ_{max}) von 4 in Chloroform / Aethanol; Konzentration: $3 \cdot 10^{-5}$ M

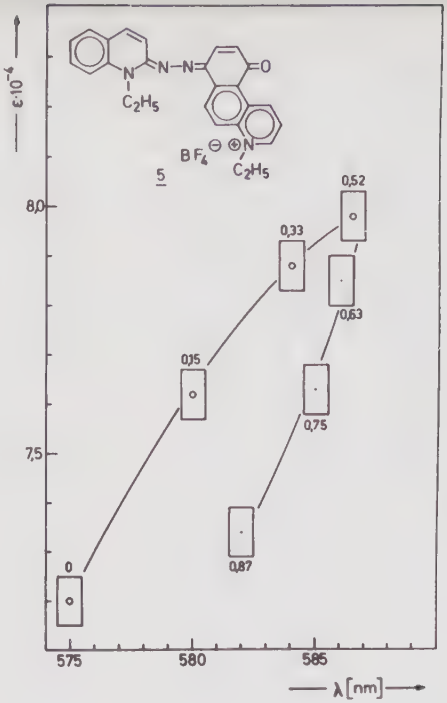


Abb. 22 :

Abhängigkeit der molaren Extinktion (ε_{max}) von der Wellenlänge (λ_{max}) von 5 in Chloroform / Aethanol; Konzentration: $3 \cdot 10^{-5}$ M

(Die Zahlen bei den Messpunkten bezeichnen den Molenbruch von Chloroform)

teiligung der mesomeren Grenzformeln (sog. isoenergetischer Punkt). In einer kritischen Stellungnahme zu den Untersuchungen von BROOKER wiesen BAYLISS und McRAE [62] auf die Bedeutung einer spezifischen Solvatation durch H-Brückenbildung hin. Auch HÜNIG und ROSENTHAL [63], die bei einem Merocyanin auf Grund der Lage der langwelligsten Absorptionsbande in verschiedenen Lösungsmitteln Solvatochromieumkehr beobachteten, äusserten den Verdacht auf spezifische Solvatation. Der vorgebrachten Kritik begegnete BROOKER [69] mit der Veröffentlichung weiterer Beobachtungen von Solvatochromieumkehr bei Merocyaninen in 2,6-Lutidin / Wasser - Gemischen; er hielt weiterhin an der Existenz des isoenergetischen Punktes fest.

Im Lichte der neueren Vorstellung über die Ursache der Solvatochromie nahmen LIPTAY [70a] und HÜNIG et al. [15] nochmals kritisch Stellung zum Problem der Solvatochromieumkehr bei Merocyaninen. Nach LIPTAY (vgl. Abschnitt 1.7.1.) ist bei der quantitativen Beschreibung der Solvatochromie einer Verbindung die Mesomerieverschiebung durch den Lösungsmittelwechsel von untergeordneter Bedeutung. Das beobachtete Phänomen der Solvatochromieumkehr bei Merocyaninen in Pyridin / Wasser - Gemischen ist nach den genannten Autoren durchwegs auf die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen freiem und H-verbrücktem Farbstoff zurückzuführen. An Hand der Spektren von neuen Diazamerocyaninen und nachgearbeiteten Beispielen von BROOKER in Pyridin / Wasser - Gemischen wurde gezeigt, dass mit zunehmendem Wassergehalt eine neue langwelligere Bande im UV-VIS-Spektrum aufgebaut wird. Die für das Auftreten von Solvatochromieumkehr notwendige kurzwellige Verschiebung der Absorptionsbande könnte ihre Ursache in einer Protonierung des Farbstoffs oder in der Bildung einer weiteren H-Brücke zu einem der beiden Azino-Stickstoffe haben.

Unter Anwendung des LIPTAY'schen Modells der Solvatochromie wurde für Farbstoffe, deren Dipolmoment im Grunzustand kleiner ist als im Anregungszustand (z.B. Diaza-merocyanine), die Abhängigkeit der Wellenzahl von der Zusammensetzung des Pyridin / Wasser - Gemisches berechnet und gefunden, dass infolge der Gegenläufig-

keit von Brechnungsindex und Dielektrizitätskonstante eine Solvatochromieumkehr zu erwarten ist. Lediglich an einem Diaza-merocyanin, dessen Carbonylsauerstoff durch o-ständige tert.-Butylgruppen gegen H-Brückenbildung geschützt ist, konnte die theoretische Voraussage bestätigt werden. Allerdings ist die Rotverschiebung bei niedrigem Wassergehalt bis zum Umkehrpunkt sehr gering. Die sich aufdrängenden Untersuchungen in aprotischen Lösungsmittelgemischen, die eine analoge Gegenläufigkeit von Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante aufweisen, sind in der Literatur nicht beschrieben !

In einer neueren Arbeit [65] über das spektrale Verhalten von Phenolblau in Lösungsmittelgemischen kann die beobachtete Solvatochromieumkehr eindeutig auf H-Brückenbildung zurückgeführt werden.

Die bisherigen Untersuchungen über die Solvatochromieumkehr bei Farbstoffen erlaubt noch keine zuverlässige Interpretation dieses Phänomens. Im Falle der Farbsalze 4 und 5 der vorliegenden Arbeit kann lediglich ausgesagt werden, dass die Ursache der Solvatochromieumkehr nicht in einer Verschiebung der Mesomerie-Schwerpunkte über den Zustand höchster Resonanz hinaus liegen kann. Die beiden Lösungsmittelgemische Wasser / Aethanol und Aethanol / Chloroform erfassen zwei sich nicht überschneidende Polaritätsbereiche, so dass nach der Interpretation von BROOKER nur in einem der beiden Gemische Umkehr auftreten dürfte.

Das Mitspielen von Gleichgewichten mit H-verbrückten Molekülen kann im vorliegenden Fall nicht ausgeschlossen werden, da die Farbsalze im Carbonylsauerstoff einen Acceptor für H-Brücken aufweisen. Dagegen spricht auch nicht die in allen Mischungen gleichbleibende Bandenform, denn die Banden des freien und H-verbrückten Farbstoffs könnten sehr nahe beieinander liegen. Das Fehlen von isosbestischen Punkten wäre die Folge der Ueberlagerung durch einen zweiten bandenverschiebenden Effekt (z.B. Solvatochromie der Gleichgewichtspartner), der durch die Gegenläufigkeit der Verschiebungsrichtung die Umkehr erzeugen würde.

Da in den beiden benutzten Lösungsmittelgemischen die Gegenläufigkeit von Brechungsindex und Dielektrizitätkonstante erfüllt ist, müsste die Interpretation der Umkehr von 4 und 5 nach HÜNIG und LIPTAY [15] ebenfalls in Betracht gezogen werden. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, dass bei beiden Farbstoffen das Minimum der Uebergangsenergie bei gleichem Mischungsverhältnis erreicht wird, was nach dem LIPTAY'schen Modell für die verschiedenartigen Farbsalze 4 und 5 wohl kaum zutreffen sollte. Es ist zudem fraglich, ob das Modell überhaupt auf Farbstoffkationen übertragen werden darf.

Bei Salzen ist je nach Medium und Konzentration mit der Bildung von Dimeren und höheren Assoziaten resp. Ionenpaaren (Dipole) und Multipolen zu rechnen [1][36 - 42][70b-d][Gleichung (10)]. Optisch macht sich die Bildung dieser Species nur dann bemerkbar, wenn dabei das lichtabsorbierende π-Elektronensystem energetisch beeinflusst wird.

10)

$$\left[FS^{\oplus}_{solv.} \cdots X^{\ominus}_{solv.}\right] \rightleftharpoons FS^{\oplus}_{solv.} + X^{\ominus}_{solv.} \underset{-FS^{\oplus}X^{\ominus}}{\overset{+FS^{\oplus}X^{\ominus}}{\rightleftharpoons}} \left[(FS)_2\right]^{2\oplus}_{solv.} + 2X^{\ominus}$$

kontaktloses Ionenpaar — freie Ionen — Dimeres

$\left[FS^{\oplus} \cdots X^{\ominus}\right]_{solv.}$ — Polymerisate

Kontakt-Ionenpaar (Dipol)

Multipole

solv.: solvatisiert

$FS^{\oplus}$: Farbstoff-Kation

$X^{\ominus}$: Anion

Mit zunehmender Polarität des Mediums ist mit einer wachsenden Verschiebung der Gleichgewichte auf die rechte Seite zu rechnen. So assoziieren gleichgeladene Ionen nur in Lösungsmitteln sehr hoher Dielektrizitätskonstante, da nur hier die abstossenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen soweit geschwächt sind, dass sie durch die anziehenden Dispersionskräfte überwunden

werden. Die Bildung von Polymerisaten gleichsinnig geladener Farbstoffionen äussert sich spektroskopisch meist im Auftauchen neuer kürzerwelliger Polymerenbanden unter gleichzeitigem Abbau der langwelligen Monomerenbande [36][38][41][70c,d]. Dabei begünstigt Konzentrationserhöhung und Temperaturerniedrigung die Bildung von Assoziaten.

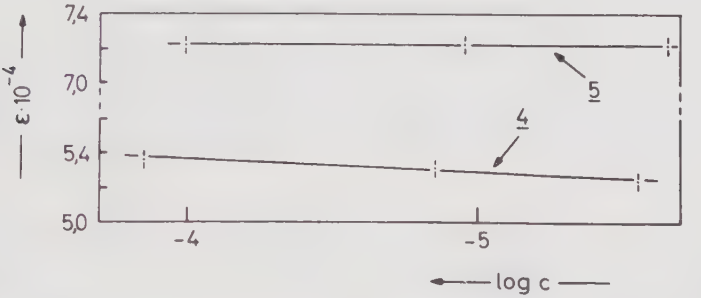


Abb. 23 : Prüfung der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes für 4 und 5 in Dimethylformamid bei 25°C
(λ_4 = 541 nm ; λ_5 = 572 nm)

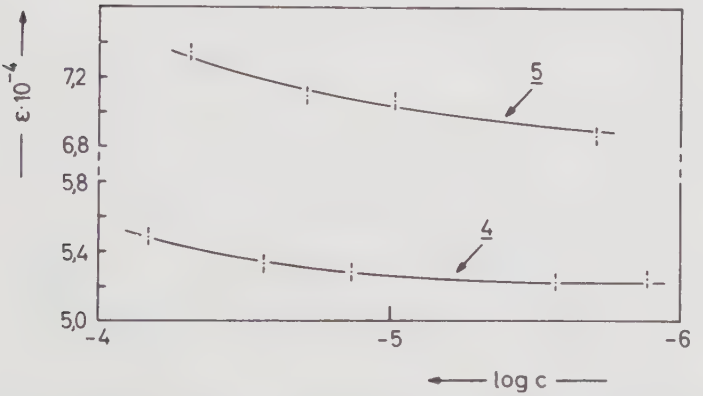


Abb. 24 : Prüfung der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes für 4 und 5 in Aethanol bei 25°C
(λ_4 = 540 nm ; λ_5 = 575 nm)

In Wasser konnten wegen der schlechten Löslichkeit der Farbsalze 4 und 5 keine Konzentrationsreihen vermessen werden. In Aethanol nimmt bei beiden Farbstoffen mit zunehmender Konzentration der molare Extinktionskoeffizient zu (Abbildung 24). Analog verhält sich 4 in Dimethylformamid (Abbildung 23). Der Effekt ist klein (ca. 10 %) und die Lage und Form der langwelligsten Absorptionsbande ändert sich nicht. Für das Farbsalz 5 ist das LAMBERT-BEER'sche Gesetz in Dimethylformamid erfüllt (Abbildung 23). Die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbande der Farbsalze in Dimethylformamid und Aethanol ist nicht typisch für das Vorliegen von Assoziationsgleichgewichten. Dies kommt auch in den Tieftemperatur-UV-VIS-Spektren des Farbstoffs 4 in Aethanol / Methanol 4:1 deutlich zum Ausdruck (Abbildung 25).

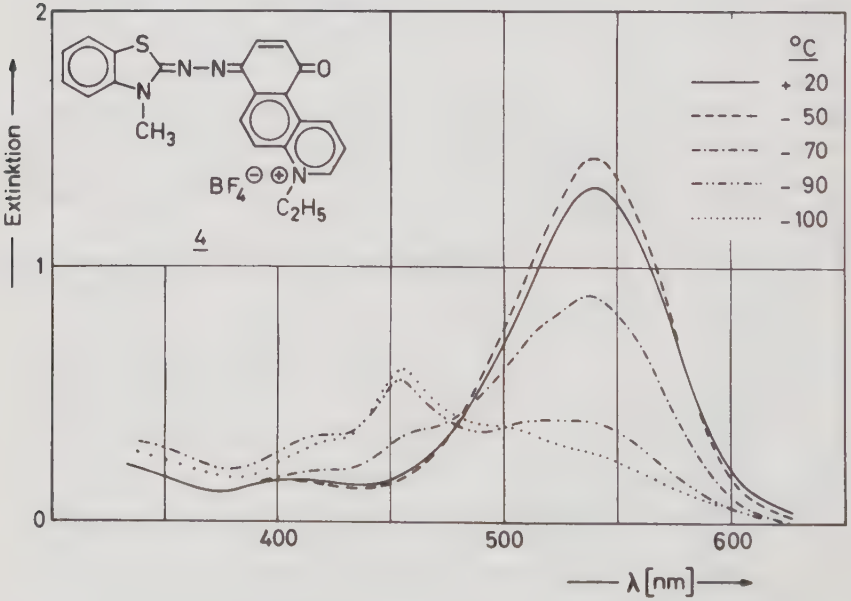


Abb. 25 : Tieftemperatur-UV-VIS-Spektren von 4 in Aethanol / Methanol 4:1 (Konzentration: $4{,}85 \cdot 10^{-5}$ M ; Schichtdicke: 5 mm)

Von +20°C bis -50°C steigt die Extinktion der langwelligsten Absorptionsbande wie bei der Konzentrationserhöhung. Erst bei Temperaturen unterhalb -50°C tritt der für die Bildung von Assoziaten gleichgeladener Ionen typische Abbau der langwelligen Bande auf unter gleichzeitiger Neubildung von kurzwelligen Polymerenbanden. Assoziate der Farbstoffkationen von 4 und 5 treten in Methanol, Aethanol und Dimethylformamid, also erst bei Konzentrationen grösser als ca. 10^{-4} M, auf. Demnach sind auch bei der Interpretation der Solvatochromieumkehr der langwelligsten Bande dieser Farbsalze in Chloroform / Aethanol - Gemischen kaum Assoziationsgleichgewichte zu berücksichtigen. Ob in Wasser / Aethanol - Gemischen solche Gleichgewichte in Betracht zu ziehen sind, kann an Hand der vorliegenden Untersuchungen nicht ausgesagt werden.

Ionenpaare (Dipole) und Multipole treten lediglich in Lösungsmitteln mittlerer und niedriger Dielektrizitätskonstante auf, da hier die Solvatationsenergie nicht ausreicht, um die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen zu überwinden. Deren Bildungstendenz steigt mit zunehmender Konzentration des gelösten Salzes. Die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren der Farbsalze in Chloroform konnte wegen ihrer zu geringen Löslichkeit nicht untersucht werden. Durch Variation der Anionen in den Farbsalzen 4 und 5 könnte jedoch auf spektroskopischem Wege entschieden werden, ob Gleichgewichte zwischen freien Ionen und Ionenpaaren mitverantwortlich für die Solvatochromieumkehr in Chloroform / Aethanol - Gemischen sind [36][70c]. In den stark solvatisierenden Lösungsmitteln Wasser und Aethanol ist kaum mit der Bildung von Ionenpaaren zu rechnen.

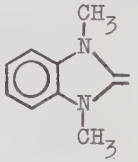
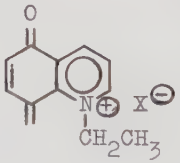
Gleichgewichtsverschiebungen infolge gradueller Aenderung der Zusammensetzung eines Lösungsmittelgemisches äussern sich spektroskopisch im allgemeïnen in einer gleichgerichteten Verschiebung der Absorptionsbande, also nicht in einer Umkehr der Verschiebungsrichtung. Es müssen demnach sowohl bei Ionenpaar- wie bei Assoziatbildung noch andere bandenverschiebende Effekte in Betracht gezogen werden, um das beobachtete Phänomen deuten zu können.

Die Vielfalt der möglichen Ursachen des spektralen Verhaltens der Farbsalze 4 und 5 in Wasser / Aethanol und Aethanol / Chloroform erlaubt keine eindeutige Interpretation der Solvatochromieumkehr. Durch Variation der inneren Bedingungen (Konstitution der Farbsalze) und äusseren Bedingungen (Medium und Temperatur) sollte es möglich sein, die Ursache der Solvatochromieumkehr bei den Farbsalzen 4 und 5 zu finden. Folgende experimentellen Untersuchungen drängen sich auf:

1) Aufnahme von Polarisationsspektren der Farbsalze.

2) Variation der inneren Bedingungen: Aufsuchen der konstitutionellen Mindestanforderung an das Farbsalz, damit Solvatochromieumkehr auftritt.

   a) Variation der Reste R_1 und R_2 an der Azinogruppe (R_1=N-N=R_2)

z.B. : R_1 =  ; R_2 = 

   b) Variation der Anionen der Farbsalze.

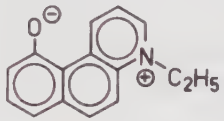
3) Variation der äusseren Bedingungen: Aufsuchen der Mindestanforderung an das Lösungsmittelgemisch, damit Solvatochromieumkehr auftritt.

   a) Untersuchungen in aprotischen Lösungsmittelgemischen mit und ohne Gegenläufigkeit von Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante;

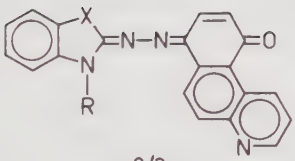
   b) Messungen bei verschiedenen Temperaturen.

1.10. Zusammenfassung

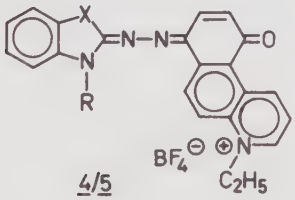
1) Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Solvatochromie des Betains 1 und der heterocyclischen Azofarbstoffe 2-5. Die Farbsalze 4 und 5 konnten auf zwei unabhängigen Wegen hergestellt werden.



1



2/3



4/5

2 und 4 : X = S ; R = CH_3

3 und 5 : X = CH=CH ; R = CH_2CH_3

2) Die Konstitution von 1 wurde indirekt durch eingehende Untersuchung der Vorprodukte bewiesen. Im Zentrum der angewandten Methoden zur Strukturaufklärung standen die ^{1}H-NMR-Spektren der Vorprodukte von 1 und der Farbsalze 4 und 5. Es konnte gezeigt werden, dass die Farbstoffe 2-5 als p-Isomere vorliegen.

3) Das Betain 1 zeichnet sich durch eine ausgeprägte negative Solvatochromie aus. Die langwelligste Absorptionsbande wird

beim Uebergang von Wasser zu Benzol um 194 nm bathochrom verschoben.

Die aus der Solvatochromie von 1 ermittelte Lösungsmittelpolaritätsreihe wurde mit den entsprechenden Reihen der Pyridinium-N-phenolbetaine verglichen. Dabei sind zum Teil erhebliche Unterschiede in der Polarität einzelner Lösungsmittel festzustellen, die ihre Ursache in der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Betaine gegenüber den verschiedenen Wechselwirkungskräften mit dem Lösungsmittel haben.

Der auf der Solvatochromie von Farbstoffen aufgebaute Lösungsmittelpolaritätsbegriff wird einer kritischen Betrachtung unterzogen.

4) Die erhöhte Temperaturempfindlichkeit der Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums von 1 in protischen Lösungsmitteln gegenüber aprotischen Lösungsmitteln ist auf den hohen Anteil der H-Brückenbindung an den zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den protischen Lösungsmitteln zurückzuführen.

5) Die Diaza-merocyanine 2 und 3 sind positiv solvatochrom. Die aus der Lösungsmittelabhängigkeit ihrer langwelligen Absorptionsbanden ermittelten Lösungsmittelpolaritätsreihen zeigen beim Vergleich mit der Polaritätsreihe nach 1 erhebliche Schwankungen, was wiederum auf die Individualität der einzelnen Farbstoffe bezüglich der Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln zurückzuführen ist.

Für das Diaza-merocyanin 2 wurde in Aethanol / Methanol 4:1 die Temperaturabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbande untersucht. Sie ist erwartungsgemäss negativ thermochrom.

6) Die Farbsalze 4 und 5 zeigen eine eigentümliche Lösungsmittelabhängigkeit ihrer langwelligsten Absorptionsbanden. In den Lösungsmittelgemischen Wasser / Aethanol und Aethanol / Chloroform durchläuft die optische Anregungsenergie bei gradueller Aenderung des Mischungsverhältnisses der Lösungsmittel bei beiden Farbstoffen ein Minimum. Phänomenologisch

zeigen die Farbsalze Solvatochromieumkehr. Es werden die möglichen Ursachen für das Auftreten der Solvatochromieumkehr diskutiert. Eine Interpretation des Phänomens im Sinne von BROOKER [2] kann im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Ebenso ist die Ursache der Umkehr kaum in der Gegenläufigkeit von Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel zu finden, wie sie HÜNIG et al. [15] postulierten. In Chloroform / Aethanol - Gemischen kann auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden von 4 und 5 und der Tieftemperatur-UV-VIS-Spektren von 4 eine mögliche Assoziation der Farbstoffkationen ausgeschlossen werden. Die vorliegenden experimentellen Fakten erlauben jedoch noch keine eindeutige Interpretation der Solvatochromieumkehr der Farbsalze in Wasser / Aethanol und Aethanol / Chloroform.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Anmerkungen

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf dem KOFLER-Mikro-Heiztisch der Firma C. REICHERT, Wien, bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Firmen CIBA - GEIGY AG und SANDOZ AG, Basel, ausgeführt.

Zur Bestimmung der Aequivalentgewichte von 6 und 7 diente der Potentiograph E 436 der Firma METROHM AG, Herisau, und als Titrierlösung 0,1 N Tetra-n-butylammoniumhydroxyd in iso-Propanol / Methanol (E. MERCK, Darmstadt).

Die Bestimmung der pK_a - Werte von 6 und 7 wurde mit dem UNICAM SP. 800 der Firma UNICAM, England, ausgeführt.

Das Massenspektrum von 2 wurde mit einem Massenspektrometer CEC 110 B, das Molekulargewicht von 4 mit dem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER, Berlin, die ^{1}H-NMR-Spektren mit den Geräten VARIAN A-60 und A-100 aufgenommen.

Für die säulenchromatographische Reinigung von 5 wurde Kieselgel 0,05 - 0,2 mm für die Säulenchromatographie der Firma E. MERCK, Darmstadt, verwendet.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden aus den handelsüblichen Lösungsmitteln durch Destillation und anschliessende Trocknung über Molekularsieb (Nitrobenzol 3 Å ; Methylenchlorid 4 Å) der Firma E. MERCK bereitet und über dem gleichen Molekularsiebtyp aufbewahrt.

2.2. 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6

Darstellung nach der Vorschrift von BOEHM [24], wobei jedoch die rohe Sulfosäure direkt aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird.

Zersp.: 280-284°C (aus Aethanol); 281-285°C [24]

$C_{13}H_9NO$ (195,2)

ber.	C 79,99	H 4,65	N 7,17 %
gef.	80,3	4,9	7,2 %

2.3. 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7

Zu einer Suspension von 2,0 g (10,3 mMol) 10-Hydroxy-benzo[f]-chinolin 6 [24] in 50 ml über Molekularsieb 3Å getrocknetem Nitrobenzol wird unter Rühren bei 60°C eine Lösung von 2,2 g (11,6 mMol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [25] in 30 ml getrocknetem Nitrobenzol zugetropft. Nach der Zugabe wird noch eine halbe Stunde bei gleicher Temperatur weitergerührt. Ueberschüssiges Alkylierungsmittel wird durch Zugabe einiger Tropfen iso-Propanol zerstört. Zur vollständigen Fällung des Fluoroborats 7 wird die Lösung nach dem Abkühlen mit der fünffachen Menge Aether versetzt. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Aethanol bei ca. 60°C und filtriert. Auf tropfenweisen Zusatz von Aether kristallisiert 7 in Form gelber Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Aether bei 60°C im Hochvakuum getrocknet werden.

Reinausbeute: 2,6 g (81 %)

Zersp.: 190-193°C (aus Aethanol/Aether)

$C_{15}H_{14}BF_4NO$ (311,1)

ber.	C 57,91	H 4,54	N 4,50 %
gef.	57,72	4,57	4,56 %

2.4. 4-Aethyl-10-oxido-benzo[f]chinolinium-betain 1

Im Perforator wird eine Lösung von 0,60 g (1,92 mMol) des Fluoroborats 7 in 70 ml 0,2 N K_2CO_3-Lösung während mehreren Tagen mit Chloroform extrahiert. Die Apparatur ist vor Lichteinfall zu schützen. Die filtrierten Extrakte werden auf ein kleines Volumen eingedampft und mit wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet. Durch Versetzen mit einem Ueberschuss an Petroläther gewinnt man das noch wasserhaltige Betain in Form tiefroter Nadeln. Trocknen im Hochvakuum bei 110°C liefert das wasserfreie Betain 1 .

Reinausbeute: 0,36 g (84 %)

$C_{15}H_{13}NO$ (223,2)

ber.	C 80,70	H 5,87	N 6,27 %
gef.	80,6	5,8	6,4 %

2.5. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydro-benzo[f]chinolin 2

1,0 g (5,6 mMol) 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon 13 [30] und 1,1 g (5,6 mMol) 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 [24] werden durch Erwärmen in 120 ml Methanol gelöst. Unter Rühren werden in diese Lösung 8,2 g (25 mMol) Kalium-hexacyano-ferrat (III) - in 50 ml Methanol, 60 ml Wasser und 10 ml konz. Ammoniak gelöst - in ca. 5 Minuten zugetropft. Der Farbstoff bildet sich sofort. Nach 15 Minuten wird mit 200 ml Wasser verdünnt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Umkristallisieren aus 400 ml 2-Methoxy-äthanol liefert 2 in Form langer grünlich glänzender Nadeln. Ein wasserfreies Produkt erhält man nach Sublimation bei 225-230°C / 0,01 Torr.

Reinausbeute: 1,5 g (72 %)

Smp.: 304-307°C (aus 2-Methoxy-äthanol)

$C_{21}H_{14}N_4OS$ (370,4)

ber.	C 68,09	H 3,81	N 15,12 %
gef.	68,07	3,64	14,89 %

2.6. (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 4

Nach Weg (a):

0,70 g (1,9 mMol) (3-Methyl-benzthiazolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 2 werden in 15 ml über Molekularsieb 3Å getrocknetem Nitrobenzol bei 100°C unter Rühren suspendiert und mit 0,50 g (2,6 mMol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [25] versetzt. Nach der Zugabe wird noch eine Stunde bei 100°C weiter gerührt. Zur Zerstörung von überschüssigem Alkylierungsmittel werden der Lösung nach dem Abkühlen einige Tropfen iso-Propanol zugesetzt. Schliesslich wird die Lösung zur vollständigen Fällung mit der zehnfachen Menge Aether versetzt und abfiltriert. Zum Abtrennen des Quartärsalzes 4 vom nicht umgesetzten Edukt wird das Rohprodukt mehrmals mit wenig Dimethylformamid heiss extrahiert. Den filtrierten Extrakten wird unter Rühren die zehnfache Menge Benzol zugetropft. Das nach dem Abkühlen gewonnene Produkt wird nochmals aus Dimethylformamid / Benzol umkristallisiert. Das violette Quartärsalz 4 wird im Hochvakuum bei 100°C über P_4O_{10} getrocknet.

Reinausbeute: 0,30 g (32 %)

Smp.: > 360°C

UV-VIS (Dimethylformamid): 542 nm (52'800)

$C_{23}H_{19}BF_4N_4OS$ (486,3)

ber.	C 56,80	H 3,94	N 11,52	S 6,59 %
gef.	57,0	4,1	11,8	6,5 %

Nach Weg (b):

0,20 g (1,1 mMol) 3-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon 13 [30] und 0,35 g (1,1 mMol) 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7 werden durch Erwärmen in 20 ml Methanol und 5 ml Wasser gelöst. Unter Rühren versetzt man diese Lösung tropfenweise mit 1,3 g (4 mMol) Kalium-hexacyano-ferrat(III), gelöst in 10 ml Methanol, 10 ml Wasser und 2 ml konz. Ammoniak. Zur vollständigen Fällung des Farbstoffs werden noch 100 ml Wasser zugefügt, in Eis gekühlt und der abfiltrierte Farbstoff gut mit kaltem Wasser gewaschen. In einem Heissextraktor wird das Rohprodukt mit einer Lösung von Methanol / 3,5 M Fluoroborsäure 100:1 extrahiert. Der aus dem abgekühlten Extrakt gewonnene Farbstoff wird in heissem Dimethylformamid gelöst. Zur Kristallisation von 4 tropft man dieser Lösung in der Hitze einen Ueberschuss an Benzol zu und lässt abkühlen.

Reinausbeute: 0,18 g (34 %)

Die Identität mit dem nach Weg (a) dargestellten Produkt wurde dünnschichtchromatographisch, elektrophoretisch und UV-VIS-spektroskopisch bewiesen.

2.7. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 3

0,40 g (0,94 mMol) 2-(p-Tolylsulfonylazo)-1-äthyl-chinolinium-tetrafluoroborat 14 [29] und 0,19 g (0,97 mMol) 10-Hydroxy-benzo[f]chinolin 6 [24] werden in 30 ml Aceton durch Erwärmen gelöst. Man tropft 1 ml 1 N Natronlauge zu, lässt die Lösung während 10 Minuten sieden und versetzt anschliessend in der Hitze mit 80 ml Wasser. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abgesaugt und mit Aceton / Wasser gewaschen.

Durch Umkristallisation aus 2-Methoxy-äthanol erhält man 3 in Form metallisch glänzender Nadeln, die im Hochvakuum bei 120°C getrocknet werden.

Reinausbeute: 0,20 g (57 %)

Zersp.: 291-294°C (aus 2-Methoxy-äthanol)

$C_{24}H_{18}N_4O$ (378,4)

ber.	C 76,17	H 4,80	N 14,80 %
gef.	76,0	4,8	14,4 %

2.8. (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(4-äthyl-10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat) 5

Nach Weg (a):

0,20 g (0,53 mMol) (1-Aethyl-1,2-dihydrochinolin)-2-azino-7-(10-oxo-7,10-dihydrobenzo[f]chinolin) 3 werden durch Erwärmen in möglichst wenig über Molekularsieb 4 Å getrocknetem Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren lässt man eine Lösung von 0,15 g (0,79 mMol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [25] in trockenem Methylenchlorid zutropfen. Nach der Zugabe wird noch 15 Minuten bei 40°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen und Zusatz von einigen Tropfen iso-Propanol wird der Rohfarbstoff abfiltriert und getrocknet.

Das Rohprodukt wird in wenig Dimethylformamid angelöst, mit einem Ueberschuss an Aceton versetzt und auf einer Kieselgelsäule zur Abtrennung des unalkylierten Edukts mit Aceton eluiert. Danach wird Methanol mit steigendem Fluoroborsäuregehalt (max. 1000:3) zur Eluierung von 5 eingesetzt. Die Eluate werden auf ein kleines Volumen eingedampft, der Farbstoff abfiltriert und aus Methanol / 3,5 M Fluoroborsäure 100:1 umkristallisiert. Die grün glänzenden Kristalle werden im Hochvakuum bei 100°C getrocknet.

Reinausbeute: 0,14 g (54 %)

Smp.: >360°C

UV-VIS (Dimethylformamid): 571 nm (72'300)

$C_{26}H_{23}BF_4N_4O$ (494,3)

ber.	C 63,17	H 4,69	N 11,33 %
gef.	62,81	4,55	11,34 %

Nach Weg (b):

0,40 g (0,94 mMol) 2-(p-Tolylsulfonylazo)-1-äthyl-chinolinium-tetrafluoroborat 14 [29] und 0,29 g (0,94 mMol) 4-Aethyl-10-hydroxy-benzo[f]chinolinium-tetrafluoroborat 7 werden in 30 ml Aceton gelöst. Man tropft 4 ml Ammoniak (1:1) zu, erwärmt kurz und versetzt mit einer Lösung von 1 g $NaBF_4$ in 30 ml Wasser. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Methanol / 3,5 M Fluoroborsäure 100:1 umkristallisiert.

Reinausbeute: 0,20 g (43 %)

Die Identität mit dem nach Weg (a) dargestellten Produkt wurde dünnschichtchromatographisch, elektrophoretisch und UV-VIS-spektroskopisch bewiesen.

2.9. Papierelektrophorese

Die elektrophoretischen Versuche wurden mit dem Drucktastengerät der Firma ELPHOR (Modell 0009) ausgeführt. Als Trennkammer wurde die "Standardkammer" für zwei Papierstreifen benutzt. Als Pufferlösung fand ein Gemisch aus Dimethylformamid / Wasser / Phosphatpuffer pH 7,0 im Verhältnis 2:1:1 Verwendung. Es wurde bei einer Spannung von 200 V gearbeitet. Als Papier eignete sich die Sorte SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 2043A in Streifen von 30 x 4 cm. Auf die in der Mitte mit einer Startlinie (Bleistift) versehenen trockenen Streifen wurden die in wenig Aethanol ge-

lösten Farbstoffe mit einer Kapillare aufgetragen. Mit Hilfe eines in der Pufferlösung getränkten Filterpapiers wurde der Streifen von beiden Enden her mit Pufferlösung getränkt. Die Auftragsstelle ist möglichst gleichzeitig von beiden Seiten her zu befeuchten, um ein Zerfliessen der aufgetragenen Probe zu verhindern. Die Versuchsdauer betrug jeweils ca. 15 Stunden. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Streifen zuerst zwischen Filterpapier, dann noch bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

2.10. Reinigung der Lösungsmittel

Als Kriterium der Reinheit diente das in den Lösungsmitteln aufgenommene Absorptionsspektrum des "Di-tert.-butylbetains" 18 [5]. Die Lösungsmittel wurden soweit gereinigt, bis das langwelligste Absorptionsmaximum von 18 nicht mehr als ± 2 nm vom Literaturwert abwich.

Als Lösungsmittel wurden möglichst reine Handelspräparate benutzt, die nach folgenden Verfahren noch weiter gereinigt wurden.

a) Folgende Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I (Firma WOELM, Eschwege) filtriert [71]: Aethanol, Benzol, Chloroform, Cyclohexan, 1,4-Dioxan, Methanol, Methylenchlorid, iso-Propanol und n-Propanol: alle Lösungsmittel "zur Analyse MERCK" (Firma E. MERCK, Darmstadt).

b) 2-Methoxy-äthanol für die Ketosteroidbestimmung puriss. (Firma FLUKA AG, Buchs): Nach a) vorbehandelt und anschliessend bei Normaldruck fraktioniert [72].

c) n-Butanol zur Analyse (MERCK): Nach a) vorbehandelt und über Sulfanilsäure bei Normaldruck fraktioniert.

d) Benzylalkohol puriss. p.a. (FLUKA): Nach a) vorbehandelt und unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum fraktioniert [72].

e) Aethylenglykol gereinigt (Firma SIEGFRIED AG, Zofingen): Nach a) vorbehandelt und im Wasserstrahlvakuum franktioniert [72].

f) N,N-Dimethylformamid puriss. (FLUKA) und Dimethylsulfoxid für die Gaschromatographie (MERCK): Fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum [72].

g) tert.-Butanol puriss. (FLUKA): Kochen über CaH_2; anschliessend fraktionierte Destillation bei Normaldruck.

h) Essigsäureäthylester zur Analyse (MERCK): Heterogene Destillation mit Wasser. Trocknen der Esterfraktion mit Phosphorpentoxid und viermal über Phosphorpentoxid abdestillieren [72][73].

i) Tetrahydrofuran für die Spektroskopie (MERCK): Mit ca. 10 % festem Kaliumhydroxyd schütteln; obere Phase abtrennen und mit festem Kaliumhydroxyd eine Stunde unter Rückfluss kochen; Mittelfraktion der darauffolgenden Destillation über Natrium trocknen und abdestillieren [72][73].

k) Aceton für die Spektroskopie (MERCK): Reinigung nach der Natriumjodidmethode [72].

l) Acetonitril puriss. (FLUKA): Viermal über Phosphorpentoxid abdestillieren; anschliessend zweimal über wasserfreiem Kaliumcarbonat fraktionieren [72].

2.11. Durchführung der spektroskopischen Messungen

Das hygroskopische Betain 1 ist als Einwaageform für die Aufnahme von quantitativen UV-VIS-Spektren ungeeignet. Das Betain 1 wurde deshalb aus einer Lösung seiner konjugaten Säure 7 mit einer Base in Freiheit gesetzt. Die wässerige Lösung von 7 wurde mit 2 Vol.% 0,1 N Natronlauge versetzt, während in Aethanol die gleiche Menge 0,1 N äthanolische Kalilauge beigegeben wurde. In Dimethylsulfoxid konnte das Betain 1 durch längeres Schütteln mit wasserfreiem Natriumcarbonat aus dem Phenol 7 gebildet werden. Die Lösungen bleiben über längere Zeit stabil. Die UV-VIS-Spektren wurden auf dem Spektralphotometer BECKMAN DK-2 aufgenommen.

Die Thermochromie von 1 wurde auf dem Spektralphotometer UNICAM SP. 800 und SP. 870 (Constant Temperature Cell Accessory) untersucht. Auf dem gleichen Gerät wurden die Tieftemperaturspektren der Farbstoffe 2 und 4 in Aethanol / Methanol 4:1 (Volumenverhältnis) aufgenommen. Es wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten 0,5 cm Tieftemperatur-Quarzküvette gemessen. Die Konzentrationsänderung infolge der Aenderung der Dichte des Lösungsmittels beim Abkühlen wurde auf 20°C korrigiert.

Bei der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden der Farbstoffe 4 und 5 in Chloroform / Aethanol - Gemischen wurden jeweils von einer konzentrierten Stammlösung der Farbstoffe in Aethanol äquivalente Mengen entnommen und im Messkolben mit den benötigten Mengen Chloroform resp. Aethanol aufgefüllt. Die Lösungsmittel wurden kurz vor Gebrauch nach den in Abschnitt 2.10. beschriebenen Methoden gereinigt. Die Volumenzunahme beim Mischen von je einem Mol Chloroform und Aethanol bei 35°C und Normaldruck beträgt 0,14 cm^3 [74][75] und kann vernachlässigt werden. Es wurde unter einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff gearbeitet.

3. LITERATURVERZEICHNIS

[1] Chr. REICHARDT: Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie. Chemische Taschenbücher Bd. 4; Verlag Chemie; Weinheim (1969)

[2] L.G.S. BROOKER, G.H. KEYES, D.W. HESELTINE, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5350 (1951)

[3] E.M. KOSOWER, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3253 (1958)

[4] E.M. KOSOWER: Physical Organic Chemistry, Wiley; New York, London, Sidney (1968)

[5] K. DIMROTH, Chr. REICHARDT, Th. SIEPMANN, F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963)

[6] Chr. REICHARDT, Angew. Chem. 77, 30 (1965)

[7] Chr. REICHARDT, K. DIMROTH, Fortschr. chem. Forsch., Bd. 11/1 (1968)

[8] K. DIMROTH, Chr. REICHARDT, Liebigs Ann. Chem. 727, 93 (1969)

[9] K. DIMROTH, Chr. REICHARDT, Z. Anal. Chem. 215, 344 (1966)

[10] W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20a, 1441 (1965)

[11] W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 21a, 1605 (1966)

[12] W. LIPTAY, Angew. Chem. 81, 195 (1969)

[13] H. KUHN, A. SCHWEIG, Chemical Physics Letters 1, 255 (1967)

[14] A. SCHWEIG, Z. Naturforsch. 22a, 724 (1967)

[15] S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY, W. BRENNINGER, Liebigs Ann. Chem. 690, 9 (1965)

[16] W. LIPTAY, B. DUMBACHER, H. WEISENBERGER, Z. Naturforsch. 23a, 1601 (1968)

[17] W. LIPTAY, H.J. SCHLOSSER, B. DUMBACHER, S. HÜNIG, Z. Naturforsch. 23a, 1613 (1968)

[18] A. SCHWEIG, Chemical Physics Letters 1, 163; 195 (1967)

[19] J.P. SAXENA, W.H. STAFFORD, W.L. STAFFORD, J. Chem. Soc. 1959, 1579

[20] W. SCHNEIDER, A. POTHMANN, Chem. Ber. 74, 471 (1941)

[21] S. HÜNIG et al., Angew. Chem. 70, 215 (1958)

[22] S. HÜNIG et al., Angew. Chem. 74, 818 (1962)

[23] S. HÜNIG et al., Angew. Chem. 80, 343 (1968)

[24] J. BOHM, Roczniki Chem. 18, 389 (1938)

[25] H. MEERWEIN et al., J. prakt. Chem. 154, 111 (1939)

[26] S. HÜNIG, K.H. FRITSCH, Liebigs Ann. Chem. 609, 143 (1957)

[27] S. HÜNIG, H. BALLI, H. NÖTHER, H. GEIGER, Liebigs Ann. Chem. 628, 75 (1959)

[28] S. HÜNIG, H. BALLI, Liebigs Ann. Chem. 628, 56 (1959)

[29] S. HÜNIG, H. GEIGER, G. KAUPP, W. KNIESE, Liebigs Ann. Chem. 697, 116 (1966)

[30] E. BESTHORN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1524 (1910)

[31] E. GRIGAT, Dissertation, Universität Marburg (1959)

[32] H. DAECKE: Chromatographie. Schriftenreihe zur Chemie, Heft 2; Hamburg (1966)

[33] W. HUBER: Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Methoden der Analyse in der Chemie Bd. 1; Akad. Verlagsgesellschaft; Frankfurt a.M. (1964)

[34] HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie. Bd. III/2 S. 754 ff. Georg Thieme Verlag. Stuttgart (1955)

[35] A. ALBERT, E.P. SERJEANT: Ionization constants of acids and bases. Methuen, Wiley; London, New York (1962)

[36] F. FEICHTMAYR, J. SCHLAG, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 95 (1964)

[37] J. BARTHEL, Angew. Chem. 80, 253 (1968)

[38] E. RABINOWITCH, L.F. EPSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 63, 69 (1941)

[39] G. SCHEIBE, Angew. Chem. 50, 212 (1937)

[40] G. SCHEIBE, Angew. Chem. 52, 631 (1939)

[41] Th. FÖRSTER, Naturwissenschaften 33, 166 (1946)

[42] Th. FÖRSTER, E. KÖNIG, Z. Elektrochem. 61, 344 (1957)

[43] R.H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD, S. DELAVARENNE, Tetrahedron 20, 1073 (1964)

[44] E. VANDER DONCKT, R.H. MARTIN, F. GEERTS-EVRARD, Tetrahedron 20, 1495 (1964)

[45] R.H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD, D. BOGAERT-VERHOOGEN, Tetrahedron, Suppl. 8, Part I, 181 (1966)

[46] E. ARNAL et al., Bull. Soc. Chim. France 1965, 879

[47] R.H. MARTIN et al., Tetrahedron 20, 1505 (1964)

[48] Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939)

[49] K. DIMROTH, Marburger Sitzungsberichte Bd. 76, Heft 3, 3-49 (1953)

[50] K. DIMROTH, Chimia 15, 80 (1961)

[51] a) E. LIPPERT, Z. Elektrochem. 61, 962 (1957)
b) E. LIPPERT et al., Angew. Chem. 73, 695 (1961)

[52] J. CZEKALLA, Chimia 15, 26 (1961)

[53] W. LIPTAY, J. CZEKALLA, Z. Naturforsch. 15a, 1072 (1960)

[54] W. LIPTAY, J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. 65, 721 (1961)

[55] W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965)

[56] J. CZEKALLA, G. WICK, Z. Elektrochem. 65, 727 (1961)

[57] J. CZEKALLA, G. WICK, Angew. Chem. 73, 496 (1961)

[58] G.C. PIMENTEL, A.L. McCLELLAN: The Hydrogen Bond. Freemann; San Francisco (1960)

[59] L.G.S. BROOKER et al., J. Amer. Chem. Soc. 87, 2443 (1965)

[60] K. DIMROTH, Chr. REICHARDT, A. SCHWEIG, Liebigs Ann. Chem. 669, 95 (1963)

[61] S. HÜNIG, H. HERRMANN, Liebigs Ann. Chem. 636, 32 (1960)

[62] N.S. BAYLISS, E.G. McRAE, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5803 (1952)

[63] S. HÜNIG, O. ROSENTHAL, Liebigs Ann. Chem. 592, 161 (1955)

[64] S. HÜNIG, K. REQUARDT, Liebigs Ann. Chem. 592, 180 (1955)

[65] J. FIGUERAS, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3255 (1971)

[66] S. HÜNIG, G. KÖBRICH, Liebigs Ann. Chem. 617, 210 (1958)

[67] L.G.S. BROOKER et al., J. Amer. Chem. Soc. 67, 1875 (1945)

[68] L.G.S. BROOKER, F.L. WHITE, R.H. SPRAGUE, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1087 (1951)

[69] L.G.S. BROOKER, Chimia 15, 87 (1961)

[70] W. FOERST: Optische Anregung organischer Systeme. 2. Internationales Farbensymposium; Schloss Elmau, Verlag Chemie, Weinheim (1966)
a) W. LIPTAY: Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen, S. 263;
b) G. BRIEGLEB: Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorption und -emission und Elektron-Donator-Acceptor-Wechselwirkung, S. 391;
c) F. FEICHTMAYR, J. SCHLAG: Einfluss der dielektrischen Eigenschaften von Lösungsmitteln und Substraten auf die Lichtabsorption und das photochemische Verhalten von kationischen Farbstoffen, S. 356;
d) G. SCHEIBE: Ergebnisse der Absorptionsspektroskopie hinsichtlich Lage, Intensität und Struktur der Banden, S. 109

[71] G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. 67, 741 (1955); 68, 752 (1956)

[72] HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie. Bd. I/2, S. 765; Georg Thieme Verlag; Stuttgart (1959)

[73] M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951); 67, 740 (1955)

[74] S.A. LEVICHEV, Fiz.-Khim. Svoistva Rastvorov, 219 (1964); Chem. Abstr. 63, 2432h (1965)

[75] R. BATTINO, Chem. Rev. 71, 5 (1971)

LEBENSLAUF

Am 11.9.1943 wurde ich, Heinz Göldi, als Sohn des Ulrich, Bürger von Sennwald / SG, und der Barbara, geb. Bicker, in Romanshorn geboren. Der Wohnsitz meiner Eltern ist Birsfelden. Dort arbeitet auch mein Vater als Zollbeamter.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Primarschule in Birsfelden, anschliessend das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel. Dort legte ich im Frühjahr 1963 die Maturitätsprüfung ab.

Im Sommersemester 1963 begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel, das ich im Herbst 1967 mit dem Diplomexamen abschloss.

Mit der vorliegenden Dissertation begann ich im Januar 1968 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Balli am Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

In der Zeit vom Herbst 1966 bis Frühjahr 1971 erteilte ich am Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasium Chemieunterricht. Seit Januar 1968 bin ich Assistent am Institut für Farbenchemie.

Während meiner Studienzeit wurde ich von folgenden Herren Professoren und Dozenten, denen ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, unterrichtet:

H. Balli, M. Brenner, H. Brintzinger, P. Buchner, H. Erlenmeyer †, S. Fallab, M. Geiger-Huber, C. Grob, P. Huber †, L. Jenny, E. Miescher, B. Prijs, P. Schiess, H. Seiler, Ch. Tamm, M. Thürkauf, R. Wizinger, R. Zürcher.